

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 3.896

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

TOMÁS CEVA-SEBASTIÁ

1^{re} THÈSE - "Contribution à l'étude de l'électroluminescence des sulfures de zinc et rôle des électrons piégés".

2^{me} THÈSE - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 20 Février 1970 devant la Commission d'Examen

Président : J. MATTLER

Examineurs: F. ABELES

D. CURIE

C. MARTI

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

TOMÁS CEVA-SEBASTIÁ

- 1^{re} THÈSE** - "Contribution à l'étude de l'électroluminescence des sulfures de zinc et rôle des électrons piégés".
- 2^{me} THÈSE** - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 20 Février 1970 devant la Commission d'Examen

Président : J. MATTLER

Examineurs : F. ABELES

D. CURIE

C. MARTI



Les travaux qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au Laboratoire de Luminescence II de la Faculté des Sciences de Paris, sous la direction de Monsieur le Professeur J. MATTLER

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance au Pays qui a bien voulu m'accueillir il y a quelques années au titre de boursier du Gouvernement français.

Ma gratitude va en premier lieu à Monsieur le Professeur J. MATTLER qui m'a accueilli dans son laboratoire lors de mon arrivée en France, m'a initié à la recherche et depuis m'a toujours guidé, aidé et soutenu avec bienveillance.

Je suis reconnaissant envers Monsieur le Professeur D. CURIE qui a toujours suivi avec intérêt mes travaux et dont j'ai apprécié les pertinentes critiques.

Je tiens à remercier tout spécialement Monsieur C. MARTI, Maître de Conférences, pour ses conseils amicaux et l'aide qu'il m'a apportée lors de la rédaction de cette thèse.

Je remercie également Monsieur le Professeur F. ABELES qui a bien voulu faire partie de mon jury.

J'ai beaucoup apprécié l'esprit de collaboration du personnel technique et des chercheurs du laboratoire. Que mes remerciements aillent en particulier à Madame NAUD qui m'a aidé efficacement lors de mes débuts.

Enfin j'exprime ma gratitude à Monsieur le Professeur J. BALTA['] de l'Université de Madrid qui fut le premier à m'orienter dans cette voie, et à Monsieur le Professeur H. KALLMANN, directeur du laboratoire "Radiation and Solid-State Physics" de l'Université de New-York, où j'ai travaillé pendant un an.

INTRODUCTION

En 1923, O. W. LOSSEW /78/ observe sur des redresseurs secs (SiC) une émission lumineuse lors de l'application d'une tension.

En 1936, G. DESTRIAU /79/ observe un phénomène analogue, mais plus intense dans le sulfure de zinc. Il démontre l'originalité de cet effet qu'il appelle électroluminescence (EL) et qu'il distingue nettement de la luminescence excitée par des étincelles. Depuis, l'électroluminescence de nombreux autres corps a été étudiée.

Une dizaine d'années après la découverte de G. DESTRIAU, la possibilité d'une application industrielle a stimulé la recherche, tant au point de vue technique que du point de vue fondamental.

L'électroluminescence de nombreux corps a été élucidée pendant cette dernière décade, en particulier lorsqu'il était possible de fabriquer des jonctions p-n dans le matériau étudié. Ce n'est malheureusement pas le cas pour la plupart des composés II-VI ; ainsi dans ZnS on ne peut produire de régions p que fortement dopées, mais presque compensées et avec des mobilités très faibles.

Curieusement, l'origine de l'électroluminescence de ZnS reste donc très controversée : les auteurs tiennent alternativement pour une électroluminescence d'injection ou pour un mécanisme d'accélération-collision.

On trouvera dans H. F. IVEY une bibliographie /80/ quasi-exhaustive jusqu'en 1965 et une mise au point /81/ sur les observations faites jusqu'en 1963.

Parmi les nombreux ouvrages ou mises au point consacrés à l'électroluminescence /9, 20, 69, 82, 86, 88/, nous relèverons :

- Un chapitre très clair de D. CURIE /9/ ;
- Une mise au point de A. GEORGOBIANI /83/ sur les travaux de l'école russe ;
- Un chapitre de A. FISCHER et coll. /84/, reposant sur des observations microscopiques fondamentales ;
- Un rapport de G. BONFIGLIOLI /88/ précisant ces observations microscopiques ;
- Une discussion des mécanismes d'excitation de l'électroluminescence dans la thèse de C. MARTI /20/.

Les traits fondamentaux de l'électroluminescence de ZnS sont :

- Une loi de luminance L en fonction de la tension appliquée V :

$$L = a e^{-b/\sqrt{V}}$$

qui nous conduira à préférer un mécanisme d'accélération-collision ;

- La concentration de l'émission en des zones (généralement des "comètes" /84/) qui semblent liées à un défaut toujours mystérieux malgré les plus récents travaux /88/ ;
- Une grande complexité dans les variations en fonction de la température, de la fréquence, de la longueur d'onde d'émission et dans les ondes de luminance ; nous avons toujours pensé que cette complexité était liée à l'influence des pièges.

C'est cette influence des pièges que nous avons voulu étudier dans ce travail.

On trouvera d'abord des études préparatoires :

- Spectres d'émission de l'électroluminescence (chap. I) ;
 - Variation de la luminance avec la tension (chapitre II, A-B)
- qui nous permet déjà de limiter le nombre de modèles possibles (chap. II, C) ;

- Thermoluminescence (TL) des produits électroluminescents étudiés (chap. III - A, D) ;

- Propriétés diélectriques de ces produits (chap. III - E, F) permettant d'estimer la conductibilité ; cette étude nous amène à poser le problème de l'association des pièges et des centres luminogènes.

Puis nous étudions l'électroluminescence en fonction de la température (chap. IV, A). Les allures des courbes EL (T) à basse température trouvent leur signification lorsque nous étudions les variations de l'électroluminescence dans le domaine d'un pic de thermoluminescence après avoir excité (par UV) l'électroluminophore à la température de l'azote liquide (TL + EL).

Une étude des ondes de luminance en EL et (TL + EL) complète ce travail (chap. IV, B).

Une discussion (chapitre V) démontre l'importance des pièges en électroluminescence.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552006_0002

LISTE ET COMPOSITION DES PRODUITS UTILISES

Produits préparés au laboratoire

C ₉	: ZnS / Cu, Cl, Mg	
C ₁₀	: ZnS / Cu, Cl, Mg	
D-24 - V-62	: ZnS / Cu, Cl	
D-3 - V-62	: ZnS / Cu, Cl, Mg	
AV 110	: ZnS / Mn	(l'analyse spectrographique n'a pas relevé la présence de Cu)

Produits Industriels

VB 1126 A	: ZnS / Cu, Cl
WL 791	: ZnS / Cu, Cl
2210	: ZnS / Cu
VB 1022 et VB 1022 C ₃	: ZnS / Cu
WL 766	: ZnS / Cu, Al
VB 103	: ZnS / Cu, Mn, Cl
VB 13	: ZnS / Cu, Mn
WL 10	: ZnS / Cu, Mn
WL 772	: ZnS / Cu, Cl
WL 1658	: ZnS / Cu

Produit	: ZnS	: % par atome	: Température
	Cu	Br : I : Mn	de Calcination
2011	: 1,0	: 0,1 : 0,1 : —	: 950°C
2012	: 1,0	: 0,1 : 0,1 : 0,10	: "
2013	: 1,0	: 0,1 : 0,1 : 0,15	: "
2014	: 1,0	: 0,1 : 0,1 : 0,20	: "
2015	: 1,0	: 0,1 : 0,1 : 0,30	: "
2016	: 1,0	: 0,1 : 0,1 : 0,50	: "
2017	: 1,0	: 0,1 : 0,1 : 0,70	: "
2018	: 1,0	: 0,1 : 0,1 : 1,0	: "
2028	: 1,0	: 0,1 : — : —	: 1 100°C
2029	: 1,0	: 0,1 : — : 0,10	: "
2030	: 1,0	: 0,1 : — : 0,15	: "
2031	: 1,0	: 0,1 : — : 0,20	: "
2032	: 1,0	: 0,1 : — : 0,30	: "
2033	: 1,0	: 0,1 : — : 0,50	: "
2034	: 1,0	: 0,1 : — : 0,70	: "
2035	: 1,0	: 0,1 : — : 1,0	: "

CHAPITRE I

ETUDE SPECTRALE DE L'ELECTROLUMINESCENCE

A - CELLULES

Les cellules utilisées au cours de ce travail sont de deux types :

1° Pour l'étude de la loi d'électroluminescence (EL) ($\log B$ en fonction de $\frac{1}{\sqrt{V}}$) des cellules mises au point par J. MATTLER /1/. Ce type de cellules convient particulièrement bien pour les études en fonction de la température par suite de la très faible variation de la constante diélectrique de l'araldite entre la température de l'azote liquide et une centaine de degrés C (variation de quelques 5 % seulement).

Nous avons réalisé ces cellules en utilisant un support de mica de 3/10 de mm d'épaisseur dont l'une des faces est rendue conductrice par une couche transparente de SnO_2 qui constitue la première électrode de la cellule.

La poudre électroluminescente de ZnS est mélangée à de l'araldite et pulvérisée sur la face non conductrice du mica. Le mélange précédent est polymérisé par chauffage à 120°C et constitue le diélectrique du condensateur électroluminescent.

La deuxième électrode est obtenue par pulvérisation d'une suspension d'argent colloïdal sur la couche diélectrique.

2° Pour les études de Thermoluminescence (TL) des cellules obtenues par sédimentation sur une plaque d'aluminium (qui s'adapte sur notre cryostat) du sulfure électroluminescent. La couche obtenue est très homogène et sa "densité superficielle" est environ de 10 mg/cm^2 .

Un verre conducteur posé sur cette couche sédimentée (côté conducteur sur la poudre) permet d'avoir un condensateur électroluminescent avec une électrode transparente, la seconde électrode étant la plaque d'aluminium.

Ces deux types de cellules sont employés pour l'étude, en fonction de la température de l'électroluminescence avec ou sans excitation préalable. Le deuxième type de cellule présente l'avantage de ne pas avoir d'enrobant et par conséquent de permettre l'étude des caractéristiques de la poudre elle-même. Par contre il présente l'inconvénient de donner une thermoluminescence très supérieure à l'électroluminescence, donc des intensités lumineuses difficilement comparables.

B - ETUDE SPECTRALE

Pour l'étude de l'électroluminescence des sulfures en fonction de la tension appliquée, nous avons étudié les spectres de luminescence à la température ambiante.

Nous présentons ici quelques résultats concernant d'une part les bandes d'émission bleue et verte dues à l'activateur cuivre et d'autre part la bande orangée due au manganèse.

Nous comparerons ensuite les spectres de photoluminescence à ceux d'électroluminescence pour diverses fréquences et diverses tensions.

1° Bande bleue

La bande bleue présente un maximum aux environs de $4\,600 \text{ \AA}$,

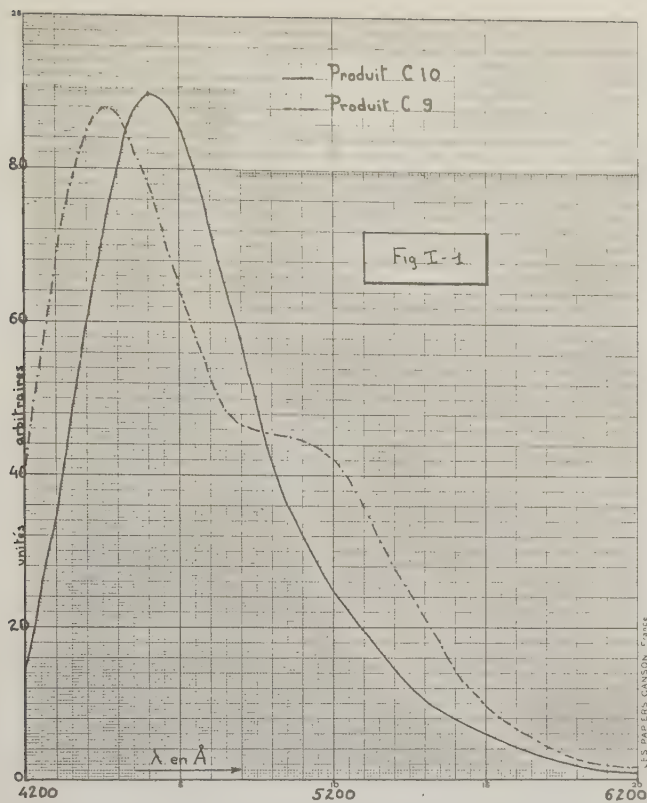


Fig. I - 1 - SPECTRE DE PHOTOLUMINESCENCE (Excitation à 3 650 Å),
A LA TEMPÉRATURE AMBIANTE, DES PRODUITS C₉ ET C₁₀

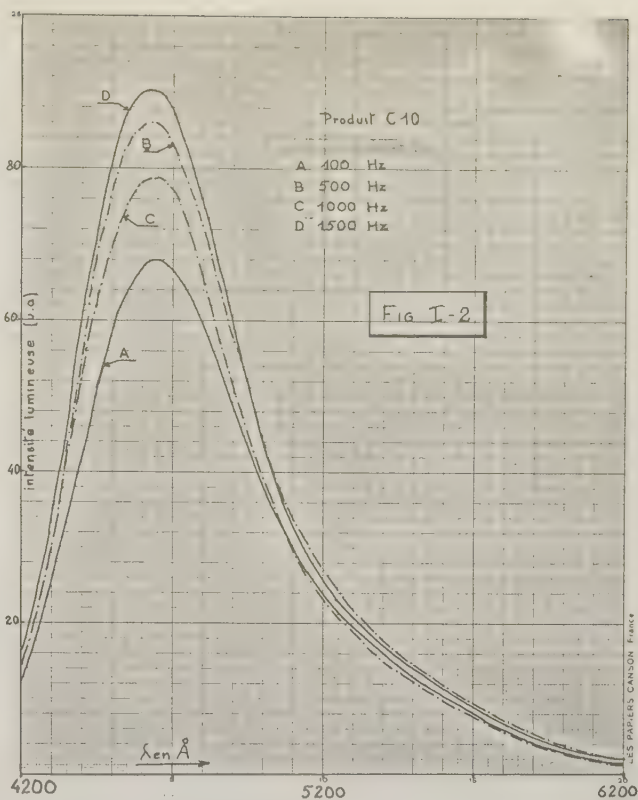


Fig. I - 2 - SPECTRES DE L'ELECTROLUMINESCENCE DU C₁₀
A DIFFÉRENTES FRÉQUENCES ET A TEMPÉRATURE AMBIANTE
A : 100 Hz, B : 500 Hz, C : 1000 Hz, D : 1500 Hz
Tension de fonctionnement de la Cellule : 300 volts.
(Spectres faits à différentes hauteurs de fente pour faciliter la comparaison)

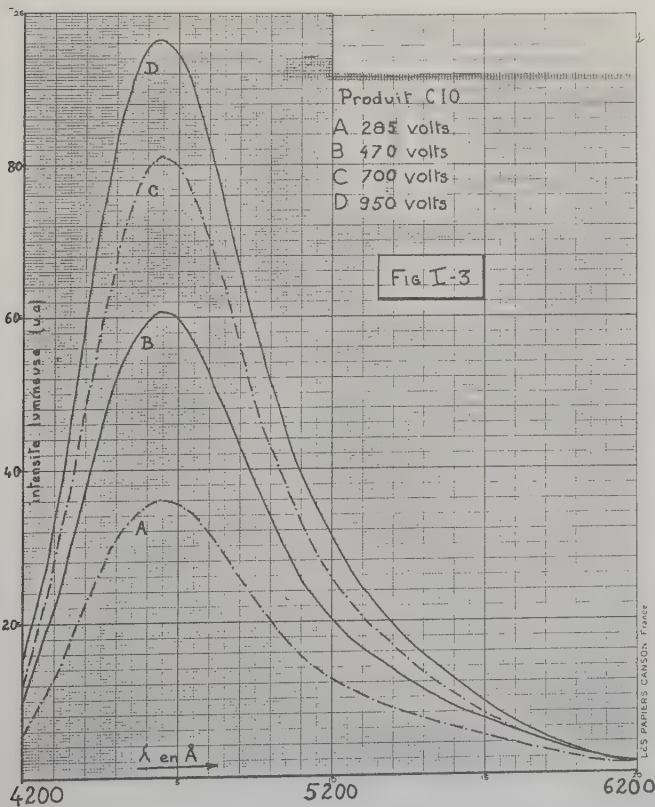


Fig. I - 3 - SPECTRES DE L'ELECTROLUMINESCENCE DU C₁₀
A DIFFÉRENTES TENSIONS ET A TEMPÉRATURE AMBIANTE
A : 285 volts, B : 470 volts, C : 700 volts, D : 950 volts - Fréquence : 50 Hz.
(Spectres faits à différentes hauteurs de fente pour faciliter la comparaison).

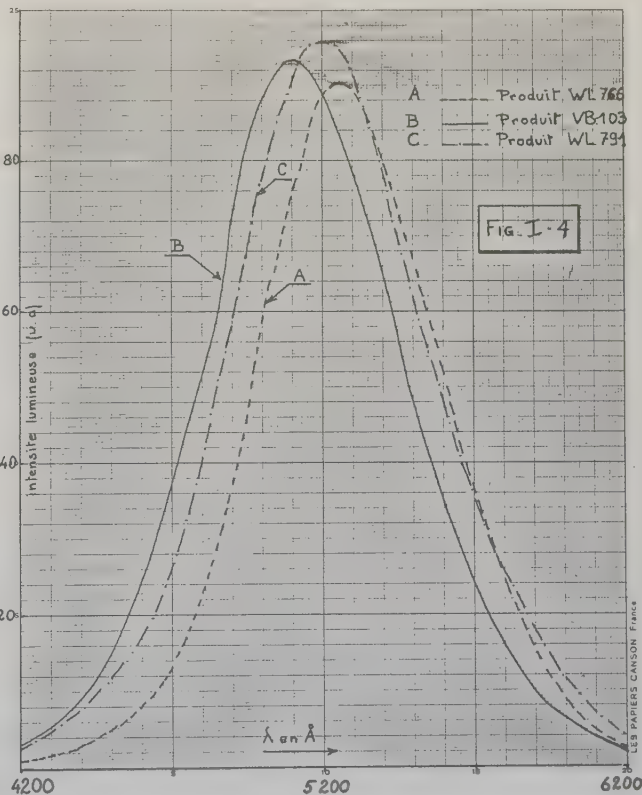


Fig. I - 4 - SPECTRES DE PHOTOLUMINESCENCE (Excitation à 3 650 Å),
A LA TEMPÉRATURE AMBIANTE,
DES PRODUITS : A : WL - 766, B : VB - 103, C : WL - 791.

à la température ambiante. Il est difficile de l'obtenir seule à cette température ; aux basses températures elle est au contraire prépondérante.

Le rapport de l'émission verte à l'émission bleue est très sensible aux conditions de préparation ; sur la figure I-1, on peut comparer la photoluminescence de deux ZnS/Cu (produits C₉ et C₁₀) préparés dans des compositions voisines, mais dont le spectre est nettement différent.

On notera de plus que la position de la bande bleue n'est pas la même : 4 610 Å pour le C₁₀ et 4 450 Å pour le C₉.

Le spectre de la bande bleue en électroluminescence est identique à celui de la photoluminescence. Il ne varie pas de façon sensible avec la fréquence : entre 100 et 1500 Hz, le maximum ne se déplace que d'environ 20 Å vers les courtes longueurs d'onde (figure I-2).

Nous n'avons jamais observé de déplacement de maximum avec la tension appliquée (figure I-3).

2° Bande verte

L'émission verte due au cuivre présente un maximum aux environs de 5 200 Å à la température ambiante ; on peut l'obtenir pratiquement seule, contrairement à ce qui a lieu pour la bande bleue. La position exacte varie légèrement d'un sulfure à l'autre. Cette observation n'est pas confirmée par G. BONFIGLIOLI /100/ ; il trouve que la bande bleue varie alors que la bande verte a une position stable dans un cristal de ZnS/Cu. On a pu mettre en évidence le rôle des coactivateurs des groupes III ou VII /2, 3, 4, 99/ sur la position du maximum, et l'interpréter par un effet d'association entre l'accepteur cuivre et l'un de ces donneurs /5, 6/. Nous présentons à titre d'exemple le spectre de photoluminescence de trois produits (figure I-4) :

- WL 766 coactivé à l'aluminium (maximum à 5 270 Å) ;
- VB 103, où l'influence de l'oxygène est sans doute importante (maximum à 5 100 Å) ;
- WL 791 coactivé au chlore, qui présente un maximum à 5 200 Å.

Comparons les valeurs trouvées avec celles retenues par D. CURIE et J.S. PRENER /7/ dans leur mise au point relative aux centres luminogènes :

Luminescence bleue du Cu 300°K	Valeurs données /7/	Valeurs trouvées	Fig.	Produit
Cu et Cl	4 430	4 450 (PL)	I-1	C ₉
		4 450 (EL)		C ₉
		4 620 (PL)	I-1	C ₁₀
		4 620 (EL)	I-3	C ₁₀
Luminescence verte du Cu 300°K				
Cu et Cl	5 200	5 200 (PL)	I-4	WL 791
		5 170 (EL)	I-8	WL 791
Cu, Cl et O		5 100 (PL)	I-4	VB 103
		5 200 (EL)	I-6	VB 103
		5 120 (PL)		WL 1658
		5 150 (EL)		WL 1658
		5 100 (PL)		VB 1126
		5 200 (EL)		VB 1126
Cu et Al	5 270	5 270 (PL)	I-4	WL 766
		5 260 (EL)	I-7	WL 766
Cu et I	5 200	5 020 (PL)*		2011

Le spectre d'électroluminescence diffère davantage du spectre de photoluminescence dans le cas de l'émission verte que dans le cas de l'émission bleue :

a) La position du maximum varie notablement avec la fréquence du champ excitateur : 100 à 200 Å entre 50 et 3 000 Hz ;

(*) M. GRILLOT /99/ a observé dans un ZnS/Cu, aussi exempt de chlore que possible et en dehors d'une bande à 5 200 Å, une bande à 5 080 Å que D. CURIE attribue à un centre cuivre associé à une lacune de soufre.

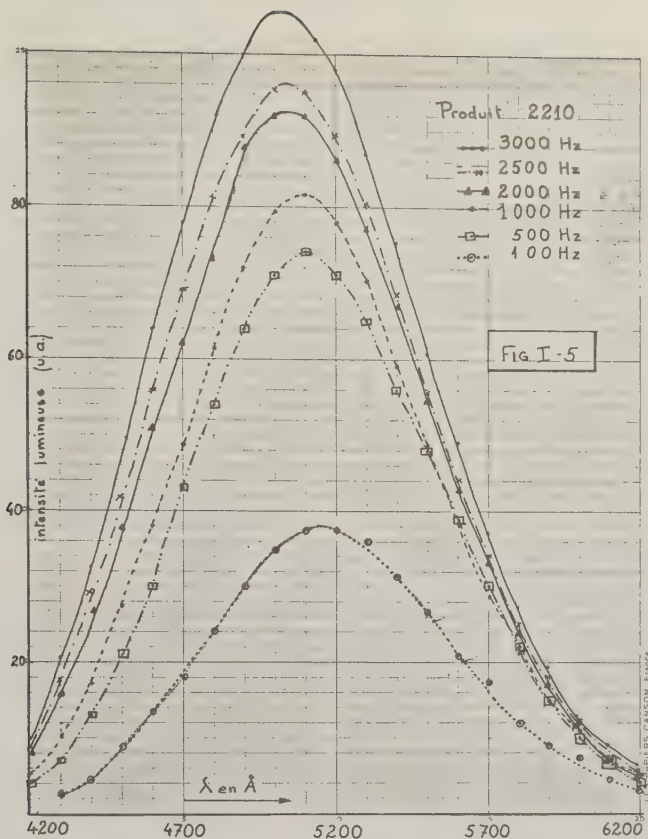


Fig. I - 5 - SPECTRES DE L'ELECTROLUMINESCENCE DU PRODUIT 2210
A DIFFERENTES FREQUENCES ET A LA TEMPERATURE AMBIANTE
A : 100 Hz, B : 500 Hz, C : 1 000 Hz, D : 2 000 Hz, E : 2 500 Hz, F : 3 000 Hz
Tension de la Cellule : 160 volts

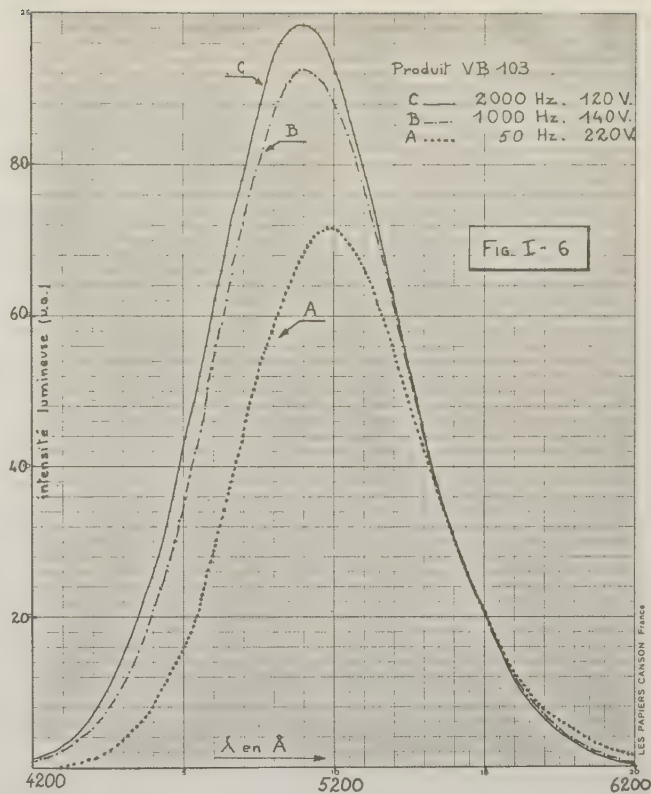


Fig. I - 6 - SPECTRES DE L'ELECTROLUMINESCENCE DU VB 103
A DIFFERENTES FREQUENCES ET A TEMPERATURE AMBIANTE
A : 50 Hz, 220 volts, B : 1 000 Hz, 140 volts, C : 2 000 Hz, 120 volts

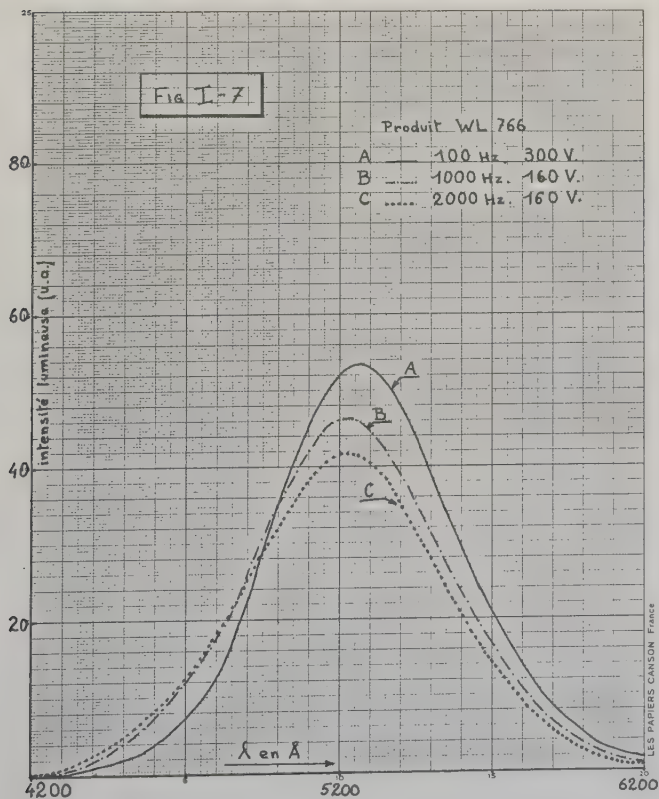


Fig. I - 7 - SPECTRES DE L'ELECTROLUMINESCENCE DU WL 766
A DIFFERENTES FREQUENCES ET A LA TEMPERATURE AMBIANTE
A : 100 Hz, 300 volts, B : 1 000 Hz, 160 volts, C : 2 000 Hz, 160 volts

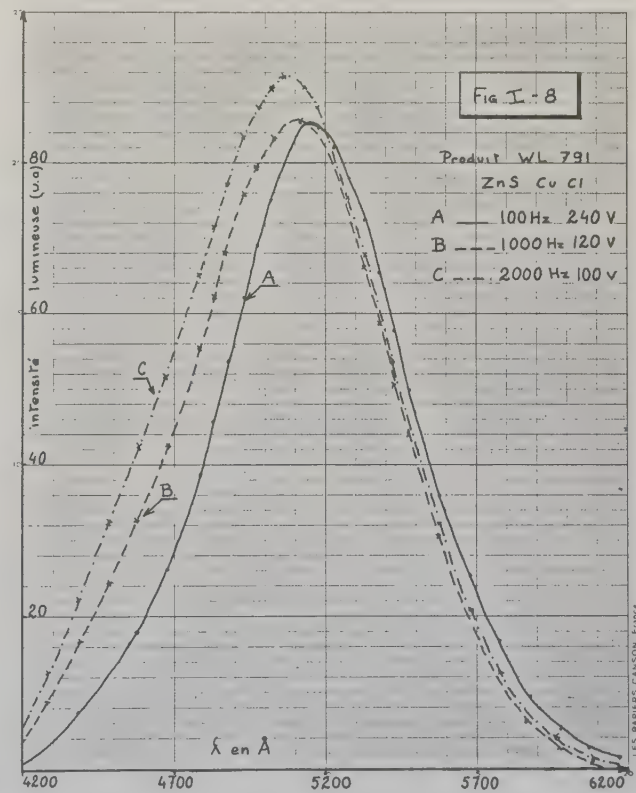


Fig. I - 8 - SPECTRES DE L'ELECTROLUMINESCENCE DU WL 791
A DIFFERENTES FREQUENCES ET A LA TEMPERATURE AMBIANTE
A : 100 Hz, 240 volts, B : 1 000 Hz, 120 volts, C : 2 000 Hz, 100 volts

b) Le maximum se déplace vers les courtes longueurs d'onde quand la fréquence augmente (fig. I-5, I-6, I-7, I-8) ;

c) La position du maximum aux basses fréquences est en général la même en photoluminescence (PL) et en électroluminescence (EL) :

WL 766, maximum 5 270 Å (PL) et 5 250 Å (EL, 100 Hz)

WL 791, maximum 5 200 Å (PL) et 5 175 Å (EL, 100 Hz)

La bande bleue a tendance à apparaître lorsque la fréquence augmente. Ce phénomène peut expliquer un élargissement de la bande verte et une tendance à la dissymétrie, très nette sur le VB 103 (fig. I-6) et le sulfure WL 791 (fig. I-8), mais non le déplacement du maximum.

En fonction de la tension, nous n'observons pas de déplacement (fig. I-9).

3° Cas de la présence simultanée des bandes bleue et verte

La position exacte des maximums est plus difficile à déterminer avec une grande précision ; par exemple, le déplacement de la bande bleue vers les courtes longueurs d'onde lorsque la fréquence augmente (fig. I-10), n'est dû qu'à l'importante variation de l'intensité relative de l'émission verte. Nous ferons l'hypothèse que ces maximums d'émission ont lieu aux mêmes longueurs d'onde, que les bandes paraissent simultanément ou isolées.

Par contre il faut remarquer que le rapport de l'intensité de la bande bleue à celle de la bande verte augmente fortement avec la fréquence (fig. I-10).

Dans ce cas les spectres de photoluminescence et d'électroluminescence ne sont pas comparables puisque ces derniers dépendent de la fréquence. Toutefois on peut dire que c'est l'électroluminescence à basses fréquences qui est plus proche de la photoluminescence.

Comme nous l'avons déjà signalé dans un travail précédent /8/, la variation de la tension ne modifie en rien la forme des spectres et, en

particulier, le rapport des intensités des maximums bleu et vert reste constant, contrairement à ce qui a lieu pour une variation de la fréquence. Dans la figure I-11, nous présentons les spectres pour trois tensions différentes variant entre 190 volts et 830 volts ; le rapport bleu/vert reste à peu près constant pour les trois tensions (1,25 - 1,24 - 1,23).

4° Bande orangée

La bande à 5 860 Å due au manganèse est extrêmement stable.

Sa position est la même en photoluminescence et en électroluminescence. Elle varie extrêmement peu avec la fréquence (fig. I-12), et ne varie pas avec la tension.

La position de la bande peut toutefois varier avec la préparation /7/.

5° Présence simultanée des activateurs cuivre et manganèse dans ZnS*

Dans le cas de ZnS activé à la fois au cuivre et au manganèse, on obtient simultanément les émissions bleue et verte du cuivre et l'émission orangée du manganèse.

L'intensité relative des émissions dépend beaucoup du type de co-activateur, des conditions de dopage du produit et des conditions d'excitation.

Nous nous limiterons au cas de deux produits : dans l'un les émissions bleue et jaune sont prédominantes, dans l'autre les émissions jaune et verte sont prédominantes.

Les figures I-13 et I-15 montrent la variation du spectre d'électroluminescence de ces deux produits en fonction de la fréquence ; le

(*) Les spectres des figures I-13 à I-16, où il y a deux bandes d'émission, ont été corrigés en tenant compte de la dispersion spectrale du monochromateur. Le spectre de la figure I-12, qui a une seule bande d'émission n'a pas été corrigé ; le déplacement de son maximum par une correction serait de 50 Å vers les grandes longueurs d'onde.

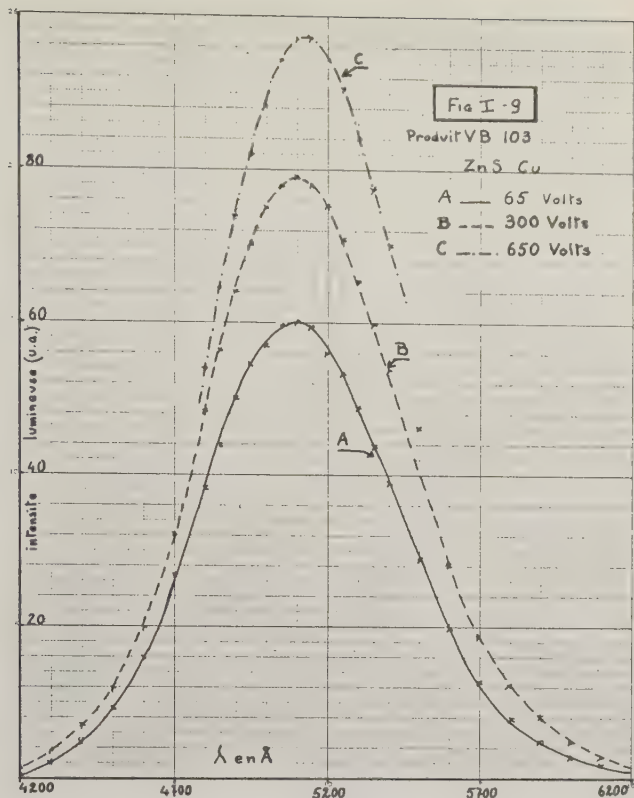


Fig. I - 9 - SPECTRES DE L'ELECTROLUMINESCENCE DU VB 103 A DIFFERENTES TENSIONS ET A LA TEMPERATURE AMBIANTE
A : 65 volts, B : 300 volts, C : 650 volts ; Fréquence 50 Hz
(Les intensités lumineuses de chaque tension ont été multipliées par un facteur pour faciliter la comparaison),

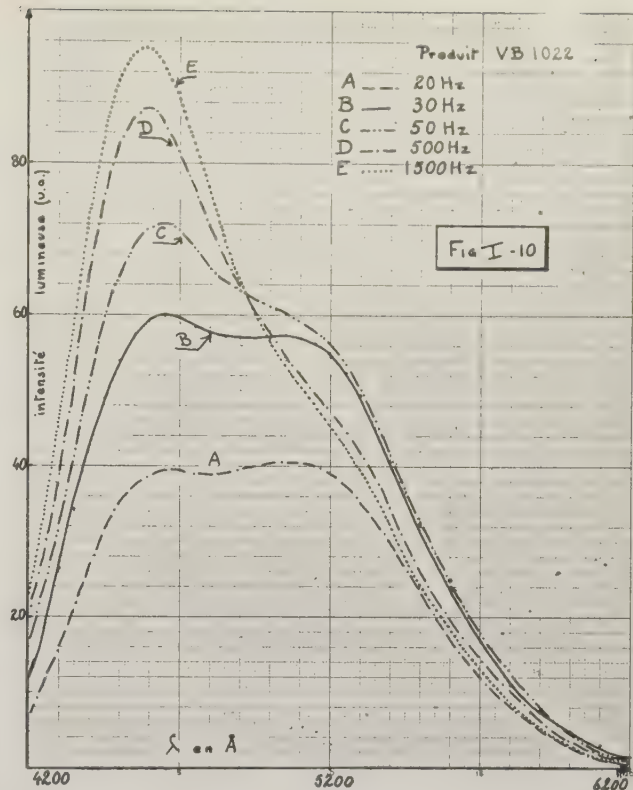


Fig. I - 10 - SPECTRES DE L'ELECTROLUMINESCENCE DU 1022 C 3 A DIFFERENTES FREQUENCES ET A LA TEMPERATURE AMBIANTE
A : 20 Hz, B : 30 Hz, C : 50 Hz, D : 500 Hz, E : 1 500 Hz
Tension de la Cellule : 200 volts
(Spectres faits à différentes hauteurs de fente pour mieux les comparer)

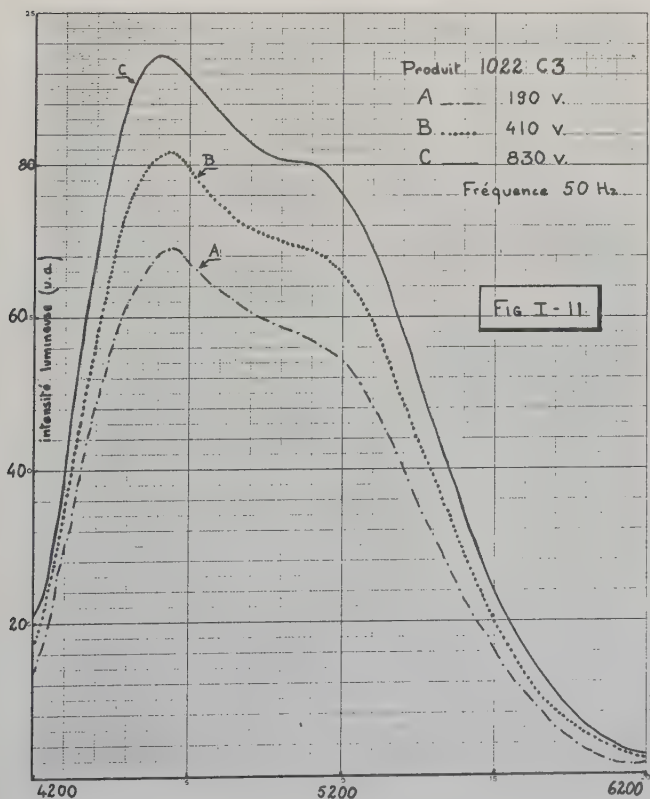


Fig. I - 11 - SPECTRES DE L'ELECTROLUMINESCENCE DU PRODUIT 1022 C 3 A DIFFERENTES TENSIONS ET A LA TEMPERATURE AMBIANTE
A : 190 volts, B : 410 volts, C : 830 volts ; Fréquence 50 Hz
(Spectres faits à différentes hauteurs de fente pour mieux les comparer)

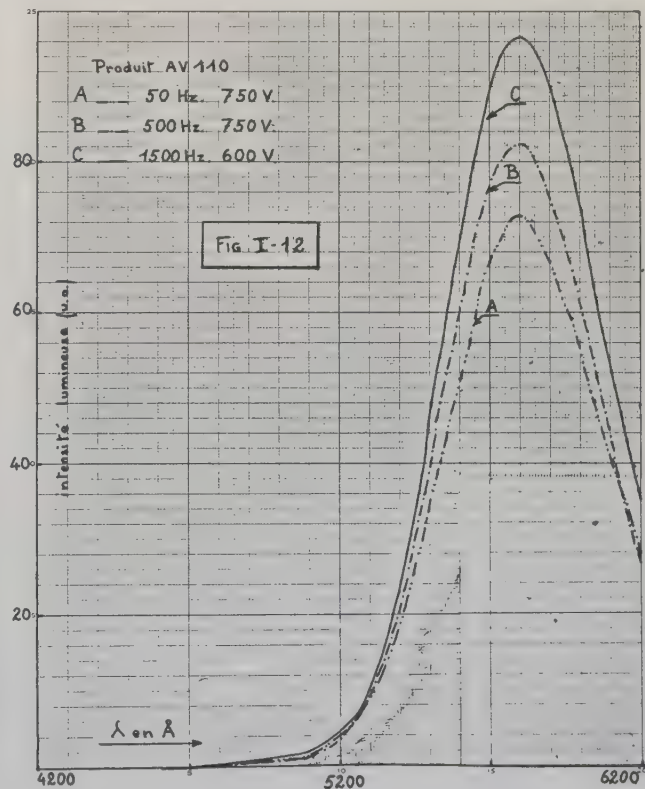


Fig. I - 12 - SPECTRES DE L'ELECTROLUMINESCENCE DU PRODUIT AV 110 A DIFFERENTES FREQUENCES ET A LA TEMPERATURE AMBIANTE
A : 50 Hz, 750 volts, B : 500 Hz, 750 volts, C : 1 500 Hz, 600 volts
(Spectres faits à différentes hauteurs de fente pour mieux les comparer)

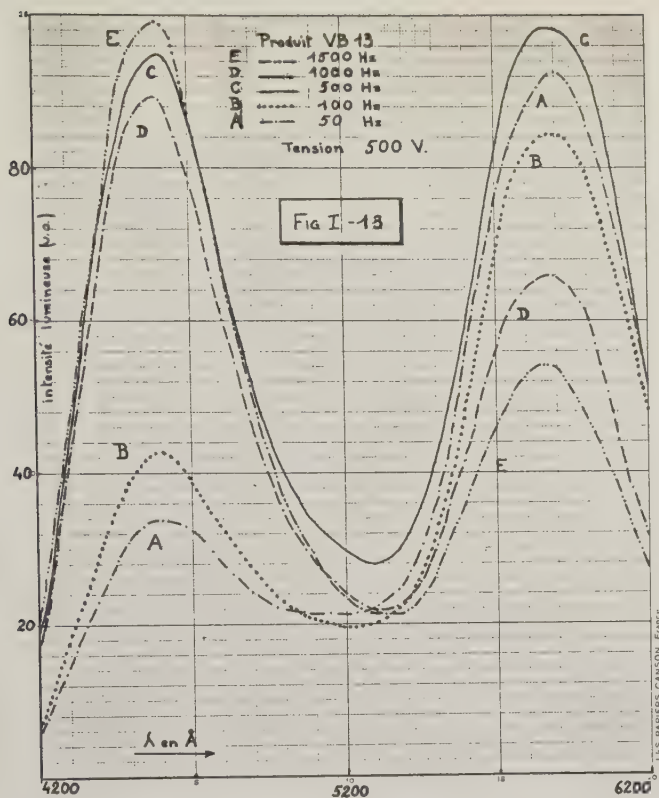


Fig. I - 13 - SPECTRES DE L'ELECTROLUMINESCENCE DU PRODUIT VB 13
 A DIFFERENTES FREQUENCES ET A LA TEMPERATURE AMBIANTE
 A: 50 Hz, B: 100 Hz, C: 500 Hz, D: 1000 Hz, E: 1500 Hz ; Tension: 500 volts
 (Spectres faits à différentes hauteurs de fente pour faciliter la comparaison)

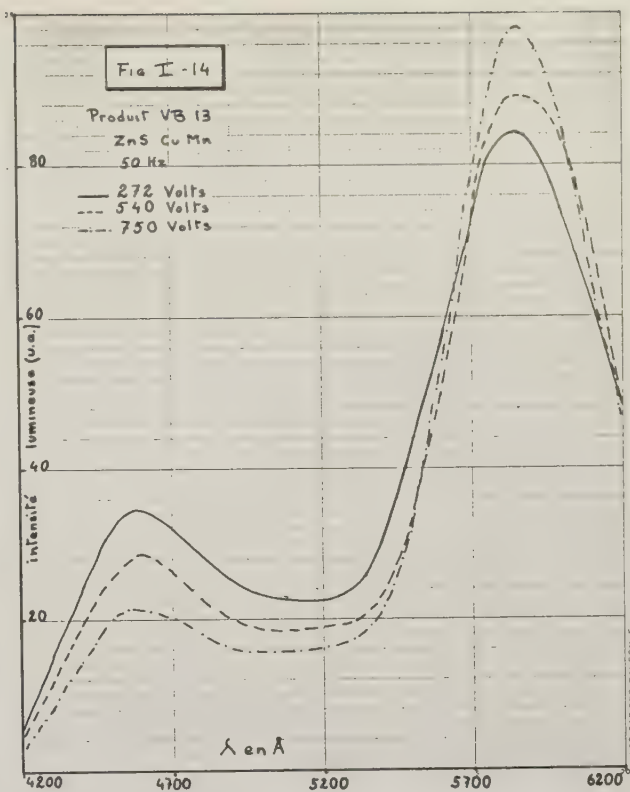


Fig. I - 14 - SPECTRES DE L'ELECTROLUMINESCENCE DU PRODUIT VB 13
 A DIFFERENTES TENSIONS ET A LA TEMPERATURE AMBIANTE
 A: 270 volts, B: 540 volts, C: 750 volts ; Fréquence: 50 Hz
 (Spectres faits à différentes hauteurs de fente pour faciliter la comparaison)

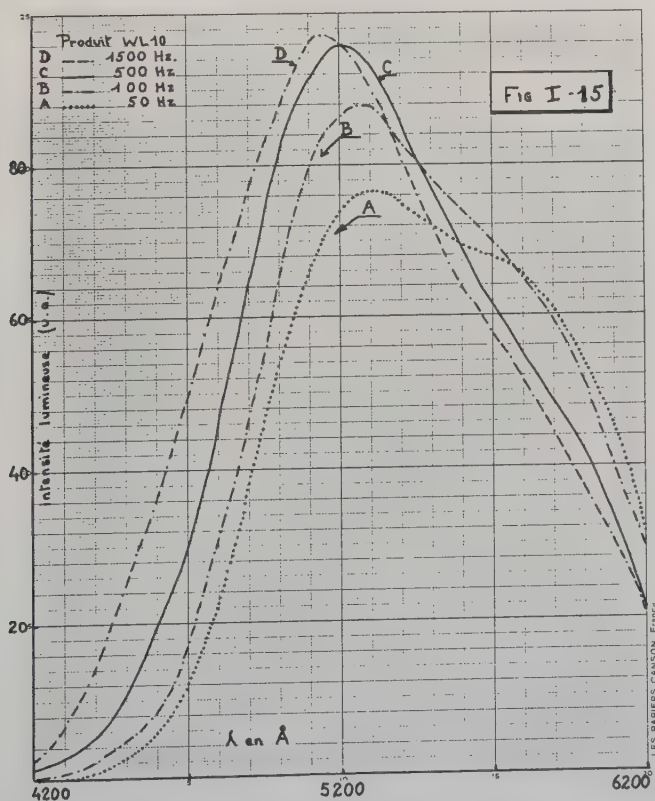


Fig. I - 15 - SPECTRES DE L'ELECTROLUMINESCENCE DU PRODUIT WL 10
 A DIFFERENTES FREQUENCES ET A LA TEMPERATURE AMBIANTE
 A: 50 Hz, B: 100 Hz, C: 500 Hz, D: 1500 Hz ; Tension de la cellule 400 volts
 (Spectres faits à différentes hauteurs de fente pour faciliter la comparaison)

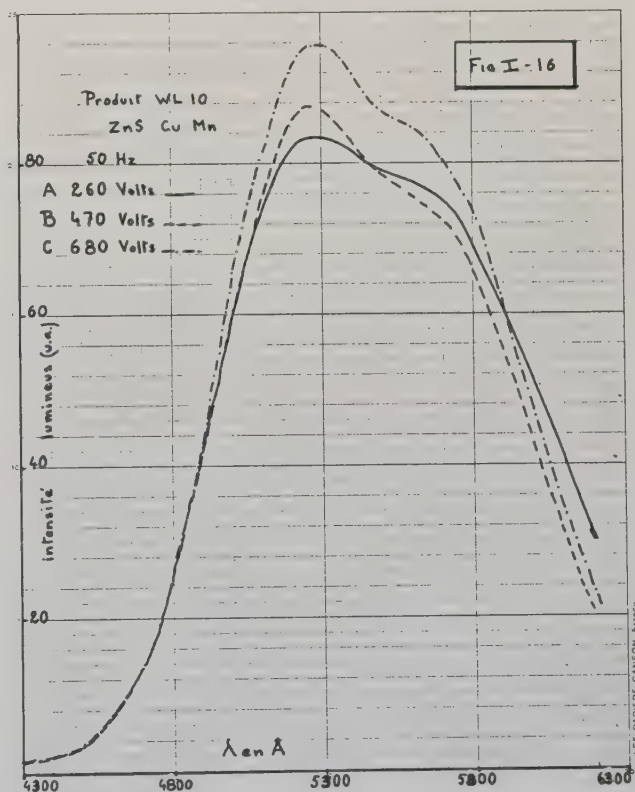


Fig. I - 16 - SPECTRES DE L'ELECTROLUMINESCENCE DU PRODUIT WL 10
 A DIFFERENTES TENSIONS ET A LA TEMPERATURE AMBIANTE
 A: 260 volts, B: 470 volts, C: 680 volts ; Fréquence 50 Hz
 (Spectres faits à différentes hauteurs de fente pour faciliter la comparaison)

rapport bleu/jaune ou vert/jaune augmente lorsque la fréquence augmente.

Contrairement à ce que nous avons observé pour le cuivre, la modification du spectre en fonction de la tension est significative : à partir d'une certaine tension critique, le rapport jaune/bleu croît (fig. I-14).

Quand on irradie le sulfure à $3\,650\text{ \AA}$, l'émission orangée est excitée davantage que l'émission bleue ou l'émission verte, contrairement à ce qui se passe en électroluminescence (fig. IX - 2, p. 240, ref/9/). La photoluminescence se rapproche ici encore de l'électroluminescence à basse fréquence.

CHAPITRE II

VARIATION DE LA LUMINANCE AVEC LA TENSION ET LA FREQUENCE

A - DETAILS EXPERIMENTAUX

L'étude de la luminescence globale en fonction de la tension ne présente pas de difficulté. Nous avons utilisé le montage de la fig. II-1. La cellule est alimentée par le secteur à travers un autotransformateur et un transformateur. Avec ce montage nous pouvons faire varier la tension depuis le seuil apparent de l'électroluminescence à 1 000 volts, tension limite pour nos cellules : nous avons ainsi pu observer l'électroluminescence pour des tensions dans un rapport allant jusqu'à 30 .

La luminance a été repérée à l'aide de photomultiplicateurs IP 21 et 53 AVP, en employant des résistances de charges telles que, pour les flux lumineux observés, la réponse du photomultiplicateur soit linéaire par rapport au flux. La source lumineuse étant beaucoup plus large que la cathode du photomultiplicateur, nous n'avons pas focalisé le faisceau, et la distance cellule-photo-cathode suffisait à définir la géométrie (nous n'avons pas fait de mesures absolues de luminance ; pour celles-ci voir G. BATAILLER /10/).

Toutes nos mesures ont été faites avec une tension alternative quasi-sinusoidale et généralement à la fréquence de 50 Hz.

Le chapitre I a montré l'existence de plusieurs bandes d'émission que nous isolons en intercalant des filtres interférentiels. Ces filtres sont centrés vers 4 640 Å pour la bande bleue du Cu, 5 170 Å pour la bande verte du Cu, et 5 850 Å pour la bande jaune du Mn. Quelquefois nous avons aussi utilisé un monochromateur pour isoler les bandes spectrales.

Dans la mesure où l'étude spectrale du chapitre précédent a prouvé que les bandes ne se modifiaient que très peu en position et en largeur, l'utilisation des filtres est valable, sauf si le rapport des émissions bleue et verte était trop variable, ce qui ne se produit jamais.

Nous avons étudié une large variété de produits choisis pour leurs différences :

- De composition (concentration en Cu et Mn en particulier) ;
- De préparation (en particulier de la température de calcination qui permet l'incorporation de dopant) conduisant à des différences de structure cristalline.

La question délicate est la relation entre le champ, moyen ou local, et la tension appliquée à la cellule, seule quantité que nous pouvions mesurer. Afin de comparer les résultats obtenus sur des produits différents, nous avons fabriqué des cellules de manière aussi systématique que possible ; le type de cellule utilisé est celui au mica déjà décrit dans le chapitre I. Pour obtenir dans les cellules la même relation champ-tension, nous leur avons donné la même épaisseur en mélangeant toujours la même quantité de poudre et d'araldite. Dans la mesure où les produits utilisés étaient très semblables, c'est-à-dire de même constante diélectrique, de conductibilités voisines, de même taille de grains, nous pensons que la relation entre le champ local et la tension n'est pas trop différente.

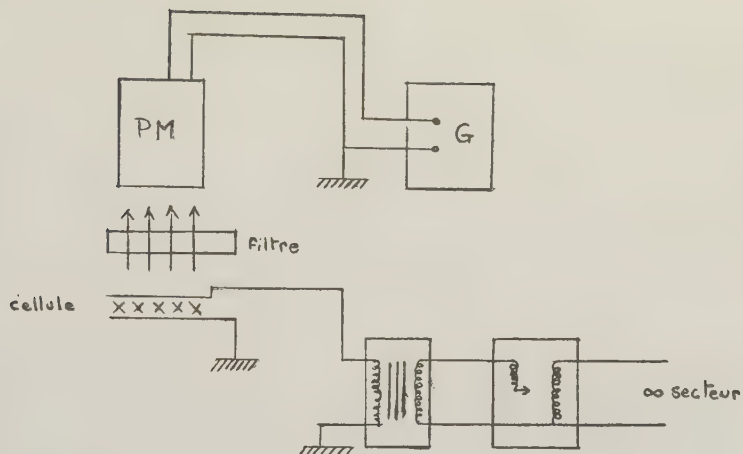


Fig. II - 1 - MONTAGE EXPERIMENTAL POUR L'ETUDE DE LA LUMINANCE EN FONCTION DE LA TENSION

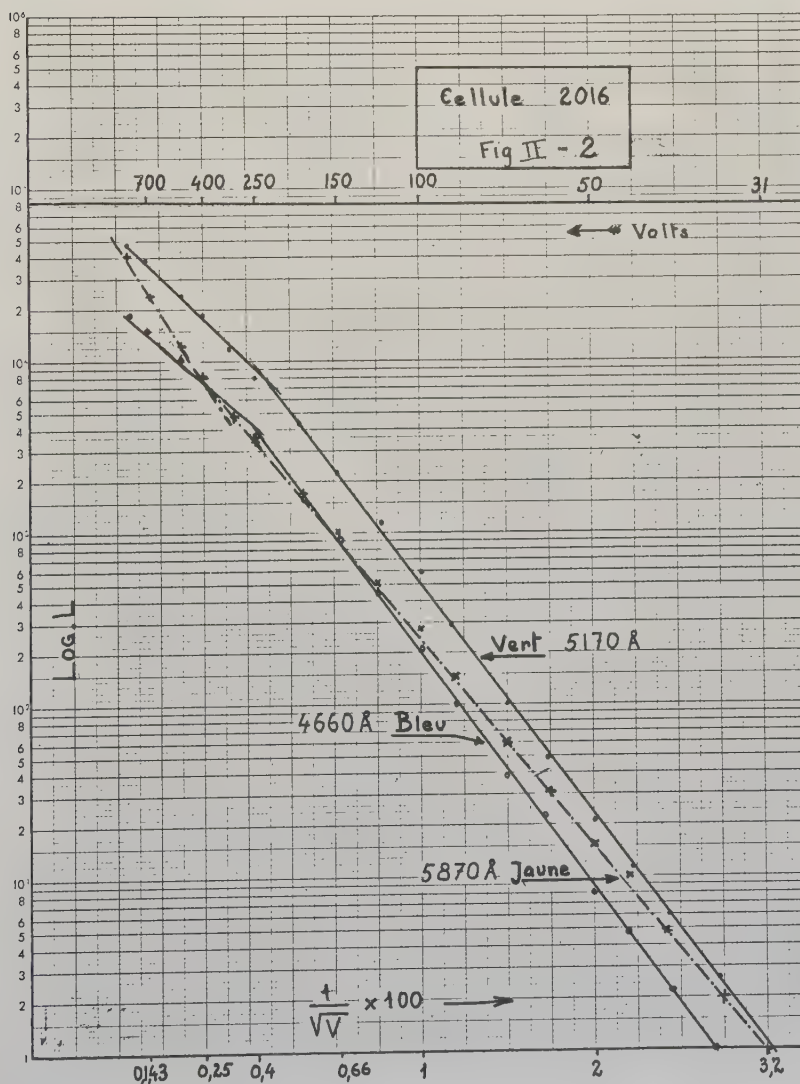


Fig. II - 2 - LUMINANCE EN FONCTION DU VOLTAGE, A LA TEMPERATURE AMBIANTE, DU PRODUIT 2016 (ZnS : Cu, Mn) POUR LES BANDES BLEUE ($\lambda = 4660 \text{ \AA}$), VERTE ($\lambda = 5170 \text{ \AA}$) et JAUNE ($\lambda = 5870 \text{ \AA}$).

B - RESULTATS

La loi de l'électroluminescence proposée par P. ZALM et al. /11/ est :

$$L = a e^{-b/\sqrt{V}}$$

où "L" est la luminance, "V" la tension appliquée, "a" un coefficient qui serait la luminescence extrapolée pour un champ infini, "b" un autre coefficient qui est la pente de la droite représentative en coordonnées $(\log L, 1/\sqrt{V})$.

Cette loi est celle qui convient le mieux à nos produits.

En particulier les lois :

$$L = a e^{-b/(V + V_0)} \quad /12/$$

(V_0 étant un paramètre obtenu en considérant la variation statistique des propriétés des grains individuels),

et
$$L = a e^{-b/V} \quad /13/$$

sont peu satisfaisantes, même si "a" est considéré comme un polynome en V.

Remarques

Il est intéressant pourtant de noter que pratiquement les deux lois sont équivalentes :

$$L = a e^{-b/\sqrt{V}}$$

et

$$L = m V^4 \quad (m \text{ étant une constante})$$

sont équivalentes, à 10 % près, pour des variations de L de 1 à 10^4 dans un domaine de valeurs $b/\sqrt{V}$ que nous avons fréquemment employé. Il faut donc un domaine de variation de L de 1 à 10^5 ou 10^6 , comme celui que nous avons étudié, pour pouvoir préférer valablement la loi proposée.

Dans certains cas d'émission jaune du manganèse où il

existe une cassure dans la représentation semi-logarithmique ($\log L, 1/\sqrt{V}$) la forme en V^4 est meilleure. Mais ces cas apparaissent singuliers ; la précision des représentations ($\log, \log$) étant faible et la forme en V^4 ne trouvant pas de support théorique nous avons préféré la représentation ($\log L, 1/\sqrt{V}$).

Dans les tableaux I à IV, nous présentons les résultats obtenus pour un certain nombre de produits en donnant des valeurs des coefficients "a" et "b" et d'un "coefficient de corrélation" $\underline{r}$. Ces valeurs ont été obtenues à partir de l'ensemble de nos mesures expérimentales en appliquant la méthode des moindres carrés, comme on le rappelle en appendice, à l'aide d'une calculatrice Olivetti "Programma 101" ; notons simplement ici que le coefficient de corrélation représente la précision de la mesure, et que $r = 1$ indique la perfection. Dans les tableaux nous précisons la gamme de tension pour laquelle les coefficients ont été calculés.

Ces tableaux (I à IV), et les figures II-2 à II-5 dont ils découlent en partie, appellent les remarques et conclusions suivantes :

1° La confiance à accorder aux mesures est donnée par la comparaison des résultats obtenus avec le même produit VB 13 (tableau II) sur des cellules différentes.

Si on exclut la première de ces mesures en haut du tableau, faite à une époque où notre technique de fabrication de cellules n'était pas au point, l'erreur sur les coefficients "a" et "b" est de l'ordre de 5 % ; il n'y a pas d'accord sur "a" pour la 5e mesure, en bas du tableau, qui a été faite avec une géométrie différente (emploi d'un monochromateur).

2° Pour des tensions élevées, nous observons souvent une saturation des émissions bleue et verte par rapport à la proportionnalité de $\log L$ à $1/\sqrt{V}$. La tension où apparaît cette saturation est sensiblement la même pour les deux émissions (fig. II-2). Ce phénomène apparaît même en l'absence de manganèse. On peut aussi représenter le domaine

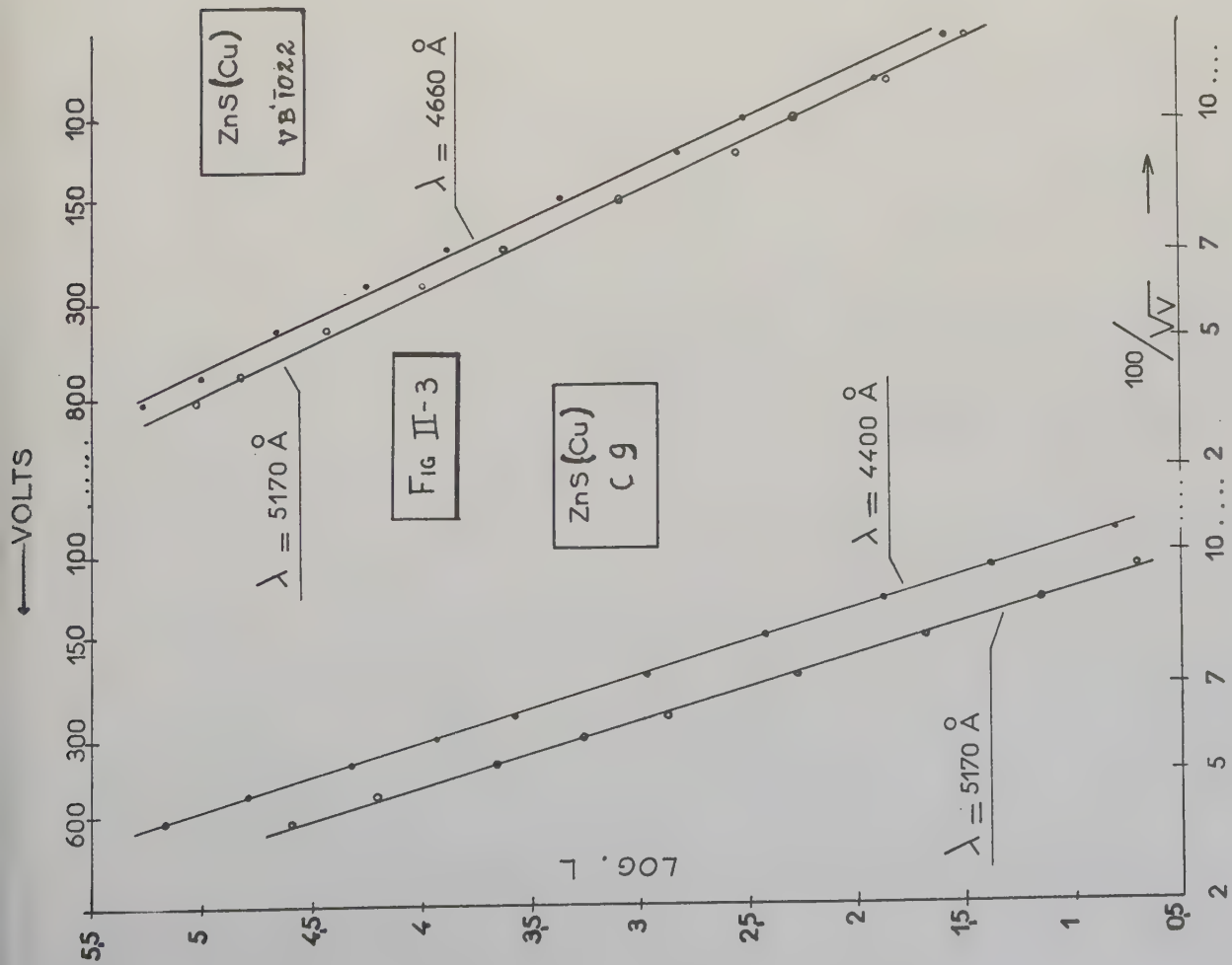


Fig. II - 3 -
 LUMINANCE EN FONCTION DU VOLTAGE,
 A LA TEMPERATURE AMBIANTE,
 POUR LES EMISSIONS BLEUE ($\lambda = 4660 \text{ \AA}$) et VERTE ($\lambda = 5170 \text{ \AA}$)
 DES PRODUITS C₉ et WB 1022.

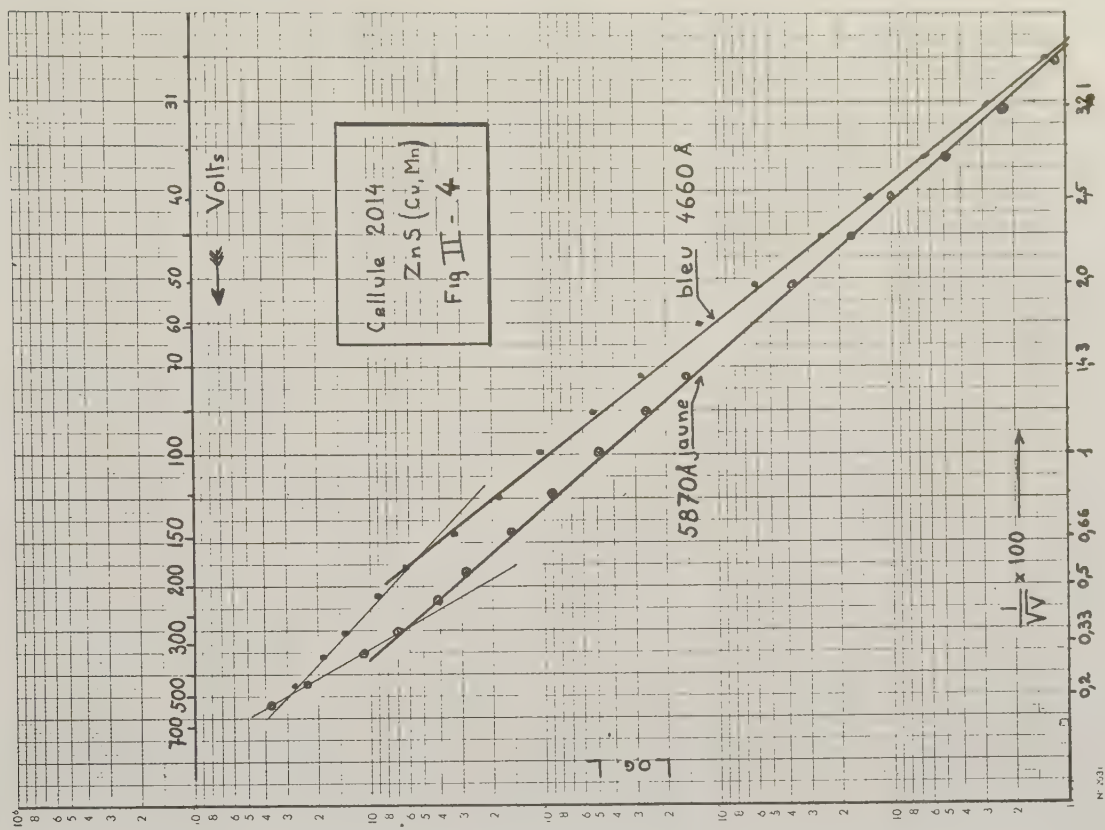


Fig. II - 4 -
 LUMINANCE EN FONCTION DU VOLTAGE,
 A LA TEMPERATURE AMBIANTE, DU PRODUIT 2014 (ZnS : Cu, Mn)
 POUR LES EMISSIONS BLEUE ($\lambda = 4660 \text{ \AA}$) et JAUNE ($\lambda = 5870 \text{ \AA}$).

des tensions élevées par une loi de l'électroluminescence avec une pente plus faible. Mais le coefficient de corrélation est généralement moins bon. Comme le domaine de variation de la luminance correspondant est relativement faible, il est possible d'améliorer cette loi, obtenue en champ faible, en utilisant un facteur correctif. En tous cas, une loi en V^4 n'est jamais vérifiée.

Cette saturation a été observée par W. LEHMANN /15/ en lumière totale. Il a fait une étude de la loi de l'électroluminescence en fonction de la dimension des grains ; quand les grains ont la même taille, $\log L$ semble plutôt proportionnel à $1/V$ qu'à $1/\sqrt{V}$. Par contre, la deuxième est plus représentative quand il n'y a pas eu sélection des grains électroluminescents. V. V. ANTONOV-ROMANOVSKY /101/ remarque que la loi en $1/V$ est meilleure à fortes tensions.

3° Les émissions bleue et verte ont la même pente, à 5 % près (fig. II-3) ; ce comportement qu'on a déjà pu remarquer dans l'étude spectrale (le rapport des deux maximums des bandes bleue et verte est indépendant de la tension) est absolument général et d'autant plus sûr que les mesures se font dans des conditions strictement identiques ; ce parallélisme existe également en présence du manganèse.

4° Par contre pour l'émission orangée du manganèse, le coefficient b est différent. Aux champs faibles, il est environ 10 % moindre que celui de l'émission bleue ou verte, pour devenir plus grand aux tensions élevées (fig. II-4).

La cassure se fait à des tensions assez variables, sans relation avec la saturation des bandes bleue et verte, et semble dépendre de conditions de préparation non contrôlées. Ce comportement inverse de la saturation précédente est remarquable ; il a été aussi observé par la suite par E. MOSER et H. E. GÜMLICH /16/, et il est plus général que nous ne l'avions d'abord cru, dans un travail précédent /8/.

Dans cet article nous avons signalé cet effet comme particulier à

un ZnS/Cu, Mn, où l'émission bleue et l'émission jaune étaient prédominantes ; en étudiant un grand nombre d'autres produits, nous avons remarqué que la cassure est générale. Contrairement à ce que nous avons indiqué cet effet apparaît aussi dans les sulfures donnant une émission verte et jaune. Nous avons tout d'abord cru que l'apparition de la cassure était liée à la présence de cuivre, mais des expériences plus fines nous ont montré que celle-ci existe aussi bien dans un ZnS, dont l'analyse n'a pas révélé de trace de cuivre.

Aux tensions élevées, le coefficient de corrélation "r" n'est pas toujours très bon, et il est parfois nécessaire d'introduire plus de deux valeurs de "b" (fig. II-5 et tableau III, émission jaune).

5° Les pentes "b" sont environ de 10 % plus faibles pour les produits cubiques 2011 à 2018 (tableau III) que pour les produits hexagonaux 2028 à 2035 (tableau IV) ; ce sont deux séries où la différence principale est la température de calcination.

6° Par contre la variation de la concentration en manganèse n'a pas d'action systématique sur les pentes "b", même pour celles se rapportant à l'émission de manganèse tant que la concentration varie de 0,1 à 1,0 %.

C - INTERPRETATION DES LOIS FONDAMENTALES DE L'ELECTRO-LUMINESCENCE

1° Relation Luminance-tension

L'étendue de notre domaine d'étude de la loi luminance-tension, qui n'a guère été atteinte que par P. ZALM /17/, et dans des conditions moins variées, nous a permis de faire choix de la loi de l'émission.

Cette loi a été d'abord interprétée par D. CURIE /18/ à l'aide du mécanisme d'accélération des électrons par le champ. L'énergie empruntée au champ électrique E , par un électron, dont le libre parcours dans

TABLEAU I

Produit	Emission bleue	Emission verte	Emission jaune
C 9 1 500 Hz fig. II - 3 bis:	ZnS : Cu $650 \geq V \geq 90$ b = 150 a = 17,7 r = 0,9999	$650 \geq V \geq 90$ b = 154,4 a = 16,5 r = 0,9995	
C 9 50 Hz fig. II - 3	ZnS : Cu $720 \geq V \geq 55$ b = 105,7 a = 16,3 r = 0,9996	$720 \geq V \geq 55$ b = 106,5 a = 15 r = 0,9986	
1022 C 3 50 Hz fig. II - 3 bis:	ZnS : Cu $825 \geq V \geq 70$ b = 102,6 a = 15,9 r = 0,9985 $825 \geq V \geq 260$ b = 86,6 a = 15 r = 1,0005	$825 \geq V \geq 70$ b = 100 a = 15 r = 0,9989 $825 \geq V \geq 260$ b = 87,6 a = 14,6 r = 0,9998	
W L - 10 50 Hz	ZnS:Cu, Mn	$545 \geq V \geq 65$ b = 127,7 a = 18 r = 0,9989	$820 \geq V \geq 65$ b = 112,9 a = 16 r = 0,9992
A V 110 50 Hz	ZnS: Mn		$545 \geq V \geq 275$ b = 166,5 a = 13,5 r = 0,997 $950 \geq V \geq 545$ b = 242,9 a = 16,6 r = 0,9999
W L - 722 50 Hz	ZnS:Cu, Mn		$545 \geq V \geq 55$ b = 107 a = 17 r = 0,9994

TABLEAU II

Produit	Emission bleue	Emission verte	Emission jaune
V B - 13 50 Hz ZnS : Cu, Mn	$820 \geq V \geq 60$ b = 108 a = 16,6 r = 0,9991	$820 \geq V \geq 68$ b = 105,6 a = 15,7 r = 0,9992	$273 \geq V \geq 55$ b = 90,9 a = 14,7 r = 0,9988 $820 \geq V \geq 376$ b = 129,5 a = 16,5 r = 0,9963
V B - 13 50 Hz ZnS: Cu, Mn	$820 \geq V \geq 55$ b = 79,7 a = 15 r = 0,9996	$820 \geq V \geq 55$ b = 79,5 a = 14,4 r = 0,9997	$375 \geq V \geq 55$ b = 69 a = 13,7 r = 0,9998 $820 \geq V \geq 375$ b = 115 a = 16 r = 0,9928
V B - 13 50 Hz ZnS: Cu, Mn	$375 \geq V \geq 55$ b = 83,9 a = 14,2 r = 0,9994 $820 \geq V \geq 545$ b = 70,8 a = 13,4 r = 1,02	$375 \geq V \geq 60$ b = 83,1 a = 13,4 r = 0,9996 $820 \geq V \geq 545$ b = 73,8 a = 12,8 r = 1,02	$375 \geq V \geq 55$ b = 70,9 a = 12,6 r = 0,9997 $820 \geq V \geq 545$ b = 134 a = 15,5 r = 1,007
V B - 13 50 Hz ZnS: Cu, Mn	$950 \geq V \geq 95$ b = 77,9 a = 14 r = 0,9999	$950 \geq V \geq 95$ b = 79,5 a = 13,3 r = 1,0000	$375 \geq V \geq 55$ b = 74,5 a = 13 r = 0,9964 $950 \geq V \geq 540$ b = 143 a = 16 r = 0,9977
V B - 13 50 Hz ZnS: Cu, Mn	$545 \geq V \geq 205$ b = 73 a = 8 r = 1,0004 $950 \geq V \geq 820$ b = 58,4 a = 7,6		$375 \geq V \geq 205$ b = 73,4 a = 8,5 r = 1,0029 $950 \geq V \geq 820$ b = 170,7 a = 12,5

TABLEAU III

Produit		Emission bleue		Emission verte		Emission jaune	
2011	Cu 1,0 %	$190 \geq V \geq 30$	b = 67 a = 15,9 r = 0,9997	$150 \geq V \geq 30$	b = 67 a = 16 r = 0,9998		
	Mn —						
	950°C	$870 \geq V \geq 25$	b = 50 a = 14,7 r = 1,001	$870 \geq V \geq 190$	b = 51 a = 14,9 r = 0,9996		
	Cubique						
2012	Cu 1,0 %	$150 \geq V \geq 30$	b = 68 a = 16,5 r = 0,9999	$700 \geq V \geq 25$	b = 64,6 a = 15 r = 0,9997	$190 \geq V \geq 30$	b = 64,8 a = 15 r = 1,0000
	Mn 0,1 %						
	950°C	$700 \geq V \geq 190$	b = 51 a = 15 r = 0,9992			$870 \geq V \geq 300$	b = 72,8 a = 15 r = 0,9968
	Cubique					$870 \geq V \geq 500$	b = 84 a = 15,8 r = 1,007
2013	Cu 1,0 %	$190 \geq V \geq 25$	b = 74,5 a = 16 r = 0,9997	$190 \geq V \geq 25$	b = 74,5 a = 16 r = 0,9997	$300 \geq V \geq 25$	b = 65,8 a = 14 r = 0,9996
	Mn 0,15 %						
	950°C	$870 \geq V \geq 190$	b = 64 a = 15 r = 1,0003	$870 \geq V \geq 190$	b = 64 a = 15 r = 1,0003	$870 \geq V \geq 400$	b = 107 a = 16,5 r = 0,996
	Cubique					$870 \geq V \geq 700$	b = 150 a = 18 r = 1,015
2014	Cu 1,0 %	$250 \geq V \geq 30$	b = 74,8 a = 16 r = 0,9997	$250 \geq V \geq 30$	b = 74,8 a = 16 r = 0,9997	$250 \geq V \geq 30$	b = 67 a = 14,6 r = 0,9996
	Mn 0,2 %						
	950°C	$870 \geq V \geq 400$	b = 58 a = 14,7 r = 1,0000	$870 \geq V \geq 400$	b = 58 a = 14,7 r = 1,0000	$870 \geq V \geq 400$	b = 102,6 a = 16 r = 0,9965
	Cubique					$870 \geq V \geq 500$	b = 113,8 a = 16,6 r = 0,998
Fig. II-4							
2015	Cu 1,0 %	$190 \geq V \geq 35$	b = 74,6 a = 15,8 r = 0,9998			$300 \geq V \geq 35$	b = 65,6 a = 14,9 r = 0,9999
	Mn 0,3 %						
	950°C	$870 \geq V \geq 250$	b = 66,8 a = 15 r = 1,0007	$870 \geq V \geq 35$	b = 70 a = 14 r = 0,9995	$870 \geq V \geq 400$	b = 100,8 a = 16,7 r = 0,9987
	Cubique	$870 \geq V \geq 500$	b = 66,3 a = 15 r = 1,0169				
2016	Cu 1,0 %	$190 \geq V \geq 35$	b = 78,8 a = 15,5 r = 0,9996	$190 \geq V \geq 30$	b = 78 a = 16 r = 0,9997	$300 \geq V \geq 30$	b = 70 a = 14,9 r = 0,9996
	Mn 0,5 %						
	950°C	$870 \geq V \geq 400$	b = 54,2 a = 14 r = 1,0072	$870 \geq V \geq 400$	b = 60 a = 15 r = 1,0078	$870 \geq V \geq 400$	b = 98 a = 16 r = 0,9984
	Cubique						
2017	Cu 1,0 %			$870 \geq V \geq 40$	b = 74 a = 15 r = 0,9999	$300 \geq V \geq 35$	b = 70 a = 15 r = 0,9995
	Mn 0,7 %						
	950°C					$870 \geq V \geq 400$	b = 104 a = 16,7 r = 1,0031
	Cubique						
2018	Cu 1,0 %	$870 \geq V \geq 30$	b = 70,6 a = 15 r = 0,9998	$870 \geq V \geq 30$	b = 72 a = 15 r = 0,9997	$250 \geq V \geq 35$	b = 68,8 a = 15 r = 0,9997
	Mn 0,7 %						
	950°C					$870 \geq V \geq 400$	b = 92 a = 16 r = 0,9960
	Cubique						

TABLEAU IV

Produit		Emission bleue		Emission verte		Emission jaune	
2028 <u>fig. II-2</u>	Cu 1,0 %	$300 \geq V \geq 40$	b = 89,6	$300 \geq V \geq 35$	b = 87,6		
	Mn —		a = 16,9		a = 16,7		
			r = 0,9996		r = 0,9994		
	1 100°C		b = 62		b = 68		
	hexagonal		a = 15		a = 15		
			r = 1,0008		r = 1,0005		
2029	Cu 1,0 %	$150 \geq V \geq 30$	b = 86,6	$500 \geq V \geq 40$	b = 81,5	$300 \geq V \geq 35$	b = 74,9
	Mn 0,1 %		a = 17,6		a = 16		a = 14
			r = 0,9999		r = 0,9997		r = 0,9999
	1 100°C		b = 78		b = 73,7		b = 100,9
	hexagonal		a = 16,8		a = 15,5		a = 15,8
			r = 0,9999		r = 1,0174		r = 0,9953
2030 <u>fig. II-5</u>	Cu 1,0 %	$870 \geq V \geq 40$	b = 91	$870 \geq V \geq 40$	b = 87	$300 \geq V \geq 60$	b = 99
	Mn 0,15 %		a = 16		a = 15,5		a = 15,5
			r = 0,9997		r = 0,9999		r = 0,9973
	1 100°C						b = 156
	hexagonal						a = 18
							r = 0,9973
2031	Cu 1,0 %	$870 \geq V \geq 35$	b = 80	$870 \geq V \geq 35$	b = 79	$400 \geq V \geq 35$	b = 74,9
	Mn 0,20 %		a = 15,8		a = 16		a = 15
			r = 0,9999		r = 0,9999		r = 0,9999
	1 100°C						b = 109,5
	hexagonal						a = 16,7
							r = 0,9999
2032	Cu 1,0 %	$870 \geq V \geq 35$	b = 82	$870 \geq V \geq 35$	b = 81,9	$500 \geq V \geq 35$	b = 75
	Mn 0,30 %		a = 16		a = 15,9		a = 15
			r = 0,9999		r = 0,9996		r = 0,9999
	1 100°C						b = 124
	hexagonal						a = 17
							r = 1,0068
2033	Cu 1,0 %			$870 \geq V \geq 60$	b = 91,8	$400 \geq V \geq 40$	b = 82,8
	Mn 0,5 %				a = 14,8		a = 15
					r = 0,9997		r = 0,9999
	1 100°C						b = 94,6
	hexagonal						a = 15,8
							r = 0,9990
2034	Cu 1,0 %	$870 \geq V \geq 70$	b = 79	$870 \geq V \geq 50$	b = 79	$500 \geq V \geq 40$	b = 72
	Mn 0,70 %		a = 12		a = 13,5		a = 14
			r = 0,9995		r = 0,9999		r = 0,9998
	1 100°C						b = 91
	hexagonal						a = 15
							r = 0,9986
2035	Cu 1,0 %	$870 \geq V \geq 45$	b = 77,9	$870 \geq V \geq 35$	b = 78,8	$500 \geq V \geq 25$	b = 74
	Mn 1,0 %		a = 13,5		a = 15,5		a = 15
			r = 0,9996		r = 0,9999		r = 0,9998
	1 100°C						b = 146
	hexagonal						a = 18
							r = 1,2125

la direction du champ est 1, est $e^{-l E}$. La probabilité pour qu'un électron acquière l'énergie W nécessaire à l'ionisation d'un centre est $e^{-W/e l_0 E}$, l_0 étant le libre parcours moyen dans la direction du champ électrique. Dans une barrière de Schottky où la différence de potentiel serait concentrée, on aurait : $E \simeq \sqrt{V}$, ce qui est conforme à la loi obtenue.

Cette analyse de la probabilité d'ionisation par chocs est très sommaire. G. A. BARAFF /19/ qui, à notre avis, a le mieux traité ce problème, aboutit à une loi de la forme : e^{-b/E^n} (n compris entre 1 et 2). C. MARTI /20/ a montré qu'il n'y avait pas contradiction entre ces résultats et les nôtres, bien au contraire.

Mais les mécanismes d'ionisation par effet tunnel ou effet de champ donnent aussi des lois en $e^{-b/E}$.

Le seul mécanisme proposé jusqu'ici qu'on puisse rejeter est l'injection dans des régions du genre jonction p-n ou barrière de surface, lorsque l'injection se fait dans le sens direct.

2° Comparaison de l'électroluminescence du cuivre et du manganèse

C'est le fait que dans le même produit la luminance du cuivre et du manganèse suivent la loi $e^{-b/\sqrt{V}}$, avec des valeurs de b différentes, qui permet de choisir le mécanisme responsable de l'électroluminescence de façon plus précise (nous nous appuyons essentiellement sur la partie basse tension où les coefficients de corrélation sont bons et souvent excellents), et tout au moins de rejeter le mécanisme d'injection.

En effet dans un mécanisme d'injection les centres luminogènes sont seulement des centres de recombinaison. Au fond le mécanisme d'excitation est absolument indépendant de ces centres. Leur influence est seulement d'établir le rendement de la recombinaison. Si donc la luminance pour deux centres est :

$$A e^{-b/\sqrt{V}} \quad \text{et} \quad A' e^{-b'/\sqrt{V}}$$

le rapport du rendement des deux types de recombinaison serait :

$$W = \frac{A e^{-b/\sqrt{V}}}{A' e^{-b'/\sqrt{V}}} = \frac{A}{A'} e^{-(b - b')/\sqrt{V}}$$

Sommairement le nombre d'électrons injectés représentant l'intensité d'excitation J serait en $e^{-(b + b')/2\sqrt{V}}$, et on aurait :

$$W \sim J^\alpha \quad \text{avec } \alpha = 2 \left(\frac{b - b'}{b + b'} \right)$$

pour des variations de J de 1 à 10^4 .

Nous pensons qu'aucun modèle de centres de recombinaison raisonnable ne peut conduire à la validité, pour un tel domaine de variation de J , d'une telle loi en $J^{0,2}$, qu'on ne trouve d'ailleurs pas en photoluminescence.

Nous concluons donc avec C. MARTI /20/ que l'origine de la différence de "b" est que le mécanisme de l'électroluminescence est l'ionisation par chocs des électrons accélérés avec les centres luminogènes liés au cuivre et au manganèse et dont les profondeurs sont différentes.

3° Comparaison des électroluminescences bleue et verte

a) On peut alors s'étonner que les "b" pour les bandes bleue et verte du cuivre soient les mêmes, dans la mesure où on a souvent attribué ces bandes d'émission à des centres différents.

Nos résultats ont conduit G. et D. CURIE /21//22/ à proposer un modèle original.

Les émissions bleue et verte seraient dues à la recombinaison vers le même état fondamental d'électrons situés dans des niveaux excités très proches de la B.C. (émission bleue) ou distants de 0,4 eV de la B.C. (émission verte). L'état fondamental serait formé d'un cuivre, substitué à un $Zn(Cu^-_{Zn})$. On ne doit d'ailleurs pas considérer forcément les deux émissions comme se produisant dans les mêmes centres, mais plutôt comme originaires de centres différents, l'un (le centre bleu)

constitué par du cuivre isolé (ou associé avec un donneur peu profond), l'autre (le centre vert) constitué par l'association du cuivre avec un coactivateur (halogène, métal trivalent, lacunes).

Ce modèle est en accord avec la variation relative des émissions bleue et verte en fonction de la température, en photoluminescence aussi bien qu'en électroluminescence.

L'association Cu-coactivateur dans le centre vert semble démontrée par la légère variation de longueur d'onde de l'émission en fonction de la concentration du coactivateur.

b) La saturation des émissions bleue et verte pour les tensions élevées peut être due à de nombreuses raisons :

- l'extension des barrières de Schottky, ou des régions analogues, devient grande par rapport à la taille des grains ;
- épuisement des porteurs de charge ;
- loi en e^{-b/E^2} qui devient valable ;
- modification du rapport des diverses recombinaisons radiatives et non radiatives.

4° Singularité du manganèse

En tous cas ce comportement montre bien que la cassure en sens inverse observée avec le manganèse a une autre signification.

En 1961 /8/, nous avons attribué le processus à basse tension à la sensibilisation du manganèse par le cuivre et celui à haute tension à l'excitation directe du manganèse.

Aujourd'hui, nous serons plus réservés, le schéma des niveaux du manganèse étant de plus en plus sujet à discussion.

Remarquons d'abord que nous avons observé la cassure dans la loi d'électroluminescence du manganèse, même lorsqu'il n'y a pas de cuivre. Le cuivre ne nous semble pas du tout jouer un rôle essentiel de sensibilisateur ; nous pensons que si les produits électroluminescents au manganèse sont rendus nettement plus lumineux par adjonction du cuivre,

c'est surtout parce que le cuivre contribue plus activement à la formation des zones de localisation du champ (grande vitesse de diffusion du cuivre avec orientation préférentielle le long des dislocations, accumulation du cuivre le long de ces dislocations, effet catalytique sur la formation des défauts /59/, etc...).

Nous croyons qu'il faut rechercher l'origine de cette cassure dans les différents niveaux du centre manganèse :

- soit les niveaux excités liés aux transitions internes bien connues par les bandes d'absorption et d'excitation en photoluminescence /23//24/ ;

- soit les niveaux liés à un centre manganèse complexe et en relation directe avec la B. V. et la B. C.

5° Action de la fréquence

a) Dans le chapitre I nous avons signalé que le rapport entre les intensités de la bande bleue et la verte varie avec la fréquence (fig. I-10).

Soit n_0 le nombre d'électrons issus de l'ionisation des centres radiatifs et supposé indépendant de la fréquence, $n(t)$ le nombre d'électrons qui restent excités après un temps t . En considérant que la recombinaison des électrons se fait par un processus bimoléculaire, D. CURIE /18/ admet que :

$$n(t) = \frac{n_0}{1 + \alpha n_0 t}$$

α étant une constante de recombinaison.

La différence $n_0 - n(t)$ est le nombre d'électrons qui se sont recombinés au temps t . Le nombre de centres remplis pendant $t = \frac{1}{2\nu}$, (ν : fréquence du champ électrique) est la somme de lumière Σ émise pendant une demi-période :

$$\Sigma \sim n_0 - n(t) = n_0 - n\left(\frac{1}{2\nu}\right) = \frac{n_0^2 \alpha / 2\nu}{1 + \alpha n_0 / 2\nu}$$

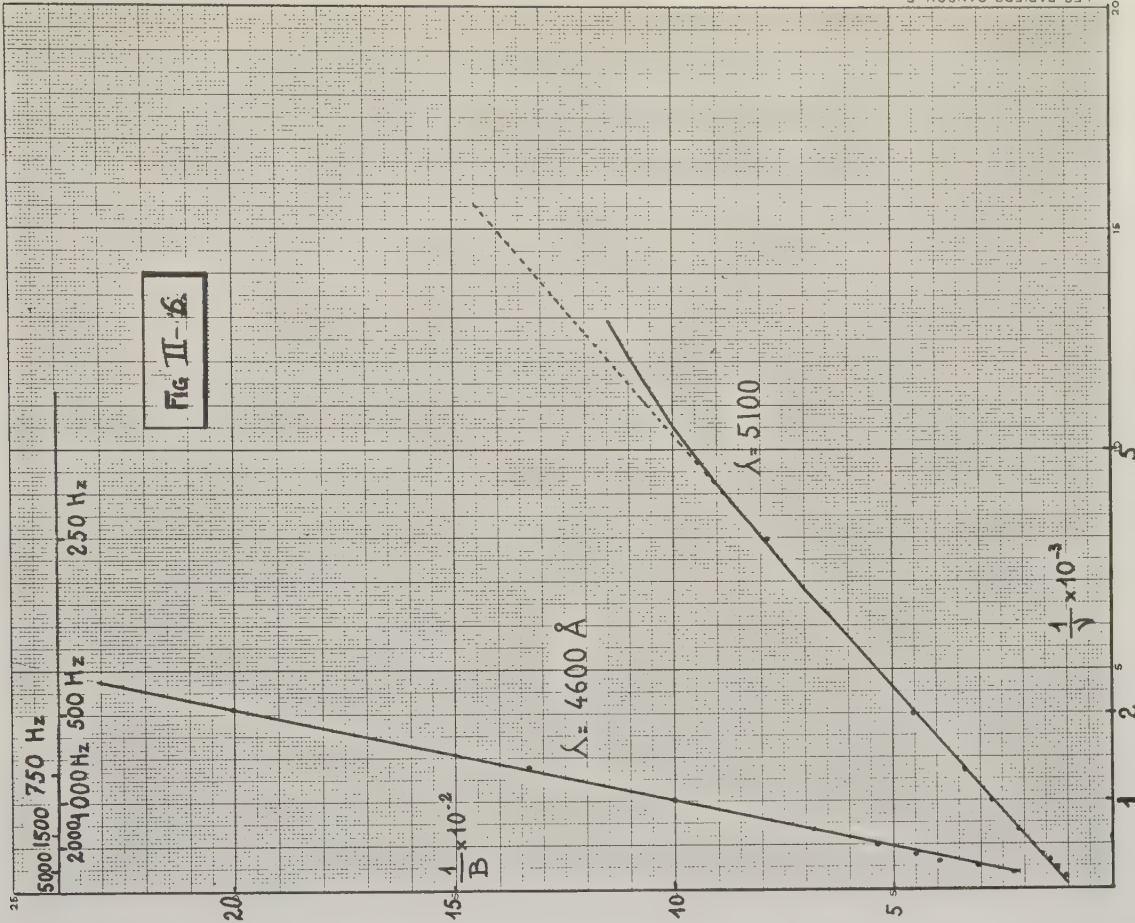


Fig. II - 6 - VARIATION DE L'INVERSE DE LA FREQUENCE ($\frac{1}{\nu}$) EN FONCTION DE L'INVERSE DE LA LUMINANCE ($\frac{1}{L}$) A LA TEMPERATURE AMBIANTE, POUR UN ZNS A EMISSIONS BLEUE ET VERTE.

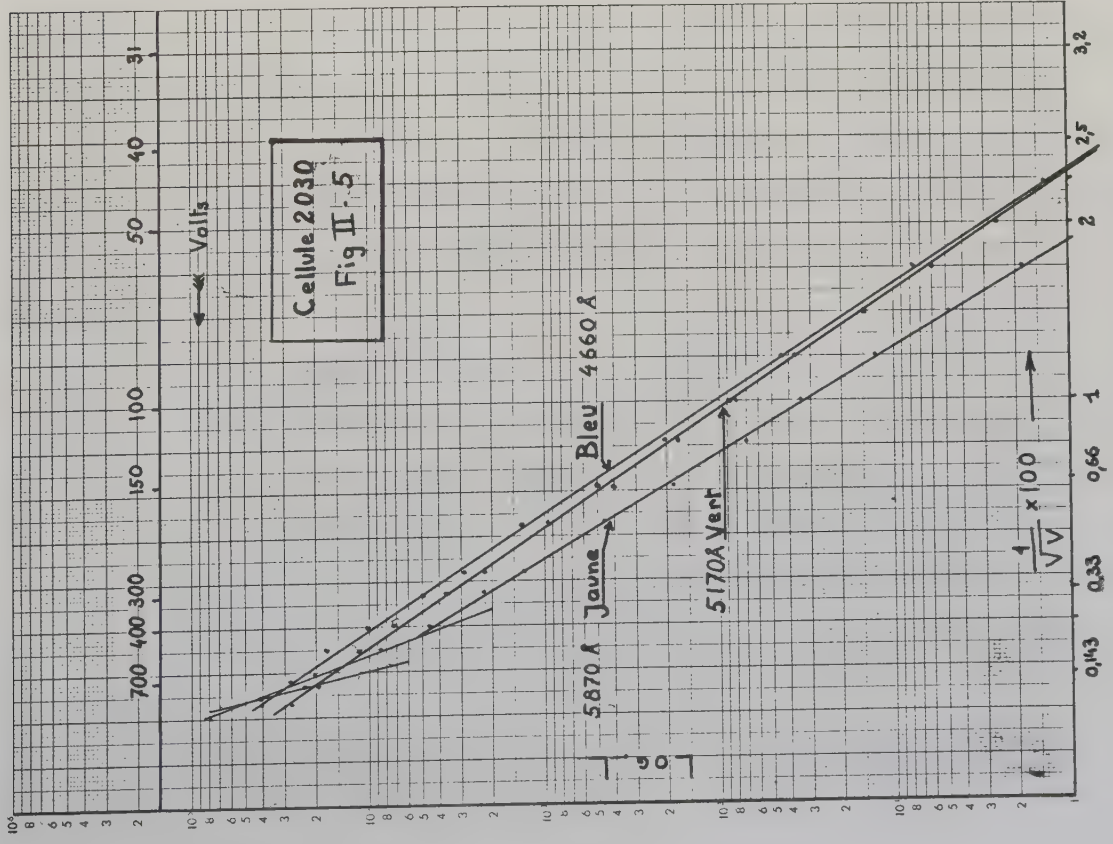


Fig. II - 5 - LUMINANCE EN FONCTION DE LA TENSION A LA TEMPERATURE AMBIANTE, DU PRODUIT 2030 (ZnS : Cu, Mn) POUR LES BANDES BLEUE ($\lambda = 4660 \text{ Å}$), VERTE ($\lambda = 5170 \text{ Å}$) et JAUNE ($\lambda = 5870 \text{ Å}$).

$$\text{La luminance } L \simeq \sum . 2 \nu = \frac{n_o^2}{1 + \alpha n_o / 2 \nu}$$

$$\frac{1}{L} \simeq \frac{1}{n_o^2} + \frac{\alpha}{2 n_o \nu} = A + \frac{B}{\nu}$$

Dans la figure II-6, nous avons porté $\frac{1}{L} = f\left(\frac{1}{\nu}\right)$ pour un ZnS/Cu à deux bandes bleue et verte ; nous obtenons une variation linéaire, spécialement pour l'émission bleue. Cette variation n'est pas valable pour les basses fréquences, à cause de la polarisation du diélectrique ; il faut des fréquences supérieures à 100 Hz pour faire disparaître cet effet.

La constante de recombinaison est bien plus faible pour les centres verts que pour les centres bleus comme on le sait par les mesures de photoluminescence, par conséquent nous observons une saturation en fréquence beaucoup plus importante pour le vert que pour le bleu, ce qui explique bien nos résultats.

La proportionnalité $L(\nu)$ n'est valable que si la recombinaison est instantanée ; à la limite, la saturation s'obtient si le temps de recombinaison est bien supérieur à la période du champ.

b) De notre étude de la luminance en fonction de la fréquence nous retenons comme trait essentiel que la luminance est en première approximation proportionnelle à la fréquence (surtout pour les émissions bleue et jaune).

On peut exprimer ce fait en disant que l'intensité lumineuse émise pendant une période du champ est constante. Cette constante s'accorde bien avec l'hypothèse d'une quantité d'électrons, dits primaires, ionisant après accélération les centres luminogènes, la recombinaison étant postérieure. Nous reviendrons plus tard sur l'origine de ces électrons "primaires" (dépiégeage thermique ou électrique de donneurs plus profonds).

Cette loi permet de rejeter tous les mécanismes où l'on

s'attend, non pas à une probabilité d'ionisation déterminée par passage d'électrons, mais proportionnelle au temps comme dans l'effet tunnel ou dans l'injection, à moins que l'injection ne puisse conduire à un équilibre de quasi-niveaux de Fermi.

c) L'action de la fréquence sur la position spectrale de l'émission verte (cf. chapitre I, p.10) peut être également interprétée par ce mécanisme.

Nous rappelons d'abord la pluralité des centres verts, dont la position des niveaux dépend des coactivateurs. Nous admettons que dans nos produits il y a une certaine dispersion des niveaux due soit à la présence de plusieurs coactivateurs (par exemple chlore, oxygène et lacunes), soit à la diversité des distances activateur-coactivateur.

On peut aussi dire que de façon générale plus un niveau est éloigné d'une bande, plus la constante de temps de recombinaison correspondante est petite, dans la mesure où les niveaux sont du même type.

Ainsi, à fréquence élevée, les centres bleus dont les niveaux excités sont proches de la bande de conduction (longueurs d'onde d'émission plus courtes) sont plus efficaces.

On doit donc observer que :

- la longueur d'onde d'émission des centres verts diminue quand la fréquence augmente ;

- la variation de longueur d'onde est d'autant plus grande que la bande d'émission est large ;

- l'émission en photoluminescence est la même qu'en électroluminescence à basse fréquence où tous les électrons ont le temps de se recombiner.

Ce qui est conforme à nos résultats.

La bande bleue est nettement moins large ; on doit admettre qu'il n'y a qu'un type de centre bleu et donc pas de glissement de l'émission. Cette remarque n'est guère favorable à l'opinion que les centres

bleus sont constitués par l'association de cuivre et de donneurs peu profonds, puisqu'alors, comme on l'a montré dans GaP, la constante de recombinaison dépendant exponentiellement de la distance devrait se manifester.

d) Comme nous l'avons souligné dans notre étude, la proportionnalité des variations de $1/L$ en fonction de $1/\sqrt{\nu}$ n'est valable qu'entre 100 Hz et quelques kHz.

A basse fréquence, en effet, la conductibilité de ZnS, quoique faible, occasionne la création d'un champ dépolarisant ; à la limite, on sait qu'un champ continu ne peut exister à l'intérieur des grains ; dans la représentation $(\frac{1}{\sqrt{\nu}}, \frac{1}{L})$ on observera une superlinéarité.

A haute fréquence, la conductibilité limitée des électrodes transparentes a les mêmes conséquences.

Au total, la courbe $(\frac{1}{\sqrt{\nu}}, \frac{1}{L})$ doit présenter une concavité vers les $\frac{1}{L}$ positifs, ressemblant à une proportionnalité de L à $\sqrt{\nu}$ /98/.

6° Les différences de "b" entre blende et wurtzite ne nous paraissent pas liées à la différence de profondeur des centres dans ces deux types de cristaux, mais plutôt à des différences dans l'inhomogénéité des micro-cristaux (donc du champ) dues aux différentes températures de calcination.

Notons par exemple les différences bien inférieures à 10 % entre blende et wurtzite :

- de la largeur de la bande interdite ;

- de la longueur d'onde d'émission des centres bleus

(4 600 et 4 450 Å) et verts (5 350 et 5 100 à 5 230 Å).

RESUME DU CHAPITRE II

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats expérimentaux de la variation de la luminance en fonction de la tension. Dans la représentation semi-logarithmique ($\log L, 1/\sqrt{V}$) nous observons des droites parallèles pour les émissions bleue et verte. Pour l'émission orangée du manganèse on observe une cassure dans la droite pour des tensions élevées.

Du fait que les émissions bleue et verte aient la même pente d'une part et d'autre part, vu l'absence de variations spectrales avec la tension, nous sommes conduits à considérer un seul niveau fondamental pour le Cu-bleu et le Cu-vert, en accord avec le modèle proposé par D. CURIE pour la luminescence.

Nous attribuons la cause de la cassure observée dans l'émission orangée du manganèse, aux différents niveaux du centre Mn.

Après l'analyse de l'action de la fréquence, observée au chapitre I, et celle de la tension, nous avons rejeté les mécanismes de l'électroluminescence par effet tunnel et injection, et nous retenons, pour expliquer l'électroluminescence, l'ionisation des centres luminogènes par choc d'électrons accélérés.

CHAPITRE III

THERMOLUMINESCENCE ET CONDUCTIBILITE

A - INTRODUCTION

Pour mieux comprendre le mécanisme de l'électroluminescence (EL) en fonction de la température, mécanisme dans lequel les électrons piégés thermiquement sous l'action du champ électrique jouent un rôle très important, nous commencerons dans le présent chapitre par étudier la thermoluminescence (TL) de nos produits électroluminescents. Dans le chapitre suivant nous comparerons ces résultats à l'étude de l'électroluminescence en fonction de la température.

Pour toutes ces études, nous avons construit le cryostat que nous décrivons plus loin.

Dans cette étude nous avons séparé les différentes émissions au moyen de filtres colorés ; nous avons ainsi constaté qu'il y a des niveaux de pièges en interaction directe avec les centres luminogènes.

Pour compléter cette étude nous avons fait des mesures de conductibilité ; celles-ci ont montré que pour certains niveaux de pièges il y a libération d'électrons accompagnée de conductibilité, alors que pour d'autres niveaux il n'y a pas de conductibilité.

Enfin pour des ZnS/Cu, Mn nous avons observé des niveaux de pièges peu profonds et différents pour l'émission jaune et l'émission bleue ou verte.

La thermoluminescence des produits électroluminescents montre que les bons produits électroluminescents ont en général des pièges très peu profonds, souvent un seul niveau de pièges, mais ceci n'est pas une règle générale.

B - GENERALITES SUR LA THERMOLUMINESCENCE

Pour déterminer la profondeur des niveaux métastables d'électrons appelés pièges, il existe plusieurs méthodes : l'étude du déclin de la phosphorescence, la mesure de la conductibilité, la thermoluminescence ; cette dernière étant la plus couramment utilisée. Elle est moins précise que l'étude du déclin, mais plus rapide.

Toutes ces méthodes ont ceci en commun : on y excite le produit à une température telle que les électrons piégés restent un temps plus ou moins long dans les pièges.

La méthode de thermoluminescence (TL) consiste à :

- Refroidir le produit phosphorescent à une température suffisamment basse pour que lors de l'irradiation, les électrons restent dans les niveaux pièges que nous voulons étudier ;
- Exciter le produit par une irradiation convenable afin de remplir les pièges d'électrons "à saturation" ;
- On interrompt l'excitation et on attend un certain temps (d'obscurité) afin que la phosphorescence cesse ;
- On élève progressivement la température avec une vitesse $\Theta = dT/dt$ constante ;
- Les électrons piégés par l'excitation se libèrent en commençant par les niveaux les moins profonds.

Nous relevons l'intensité lumineuse en fonction de la température, c'est-à-dire la courbe de thermoluminescence qui présente un ou

plusieurs pics à différentes températures T^* , appelées températures de thermoluminescence.

A chaque niveau de pièges correspond un pic dans la courbe de thermoluminescence ; le problème qui se pose consiste à déterminer les profondeurs des pièges à partir des températures T^* .

I - Cinétique de la recombinaison électron-trous

En thermoluminescence, on distingue habituellement deux mécanismes de transitions radiatives : monomoléculaire (ou cinétique de 1^{er} ordre) et bimoléculaire (ou cinétique de 2^e ordre).

Si on suppose que les pièges sont en interaction directe avec les centres luminogènes, la probabilité de recombinaisons est proportionnelle au nombre de complexes "centre-pièges" excités, et nous avons la cinétique du premier ordre ; ce cas peut se produire de deux façons différentes, soit que l'électron piégé se recombine avec le centre luminogène correspondant sans parvenir jusqu'à la B.C., soit que cet électron passe par la bande de conduction, mais est soumis à un fort champ électrostatique créé par le centre vide et se recombine avec lui.

Si l'électron passe par la bande de conduction, il peut être considéré comme libre pendant un certain temps et peut se recombinaison avec n'importe quel centre vide ; la probabilité de recombinaison est proportionnelle au nombre de centres vides et au nombre d'électrons dans la bande de conduction : nous avons une cinétique du second ordre.

Il peut arriver que la probabilité de recombinaison d'un électron dépiégé avec un piège soit faible par rapport à la probabilité de recombinaison de cet électron avec un centre luminogène (recapture faible), le nombre de recombinaisons reste alors proche du nombre d'électrons sortant des pièges : la cinétique est presque du 1^{er} ordre.

Dans le cas contraire (recapture forte), la bande de conduction est en équilibre thermique avec les niveaux plus proches qui sont les pièges ; le nombre d'électrons dans la bande de conduction est

proportionnel au nombre d'électrons piégés.

Dans le cas d'un seul niveau de pièges, le nombre d'électrons piégés est égal au nombre de centres vides et nous avons une cinétique de second ordre.

Mais si nous avons plusieurs niveaux de pièges, et s'il y a un niveau qui se vide pendant que les autres restent pleins, on a :

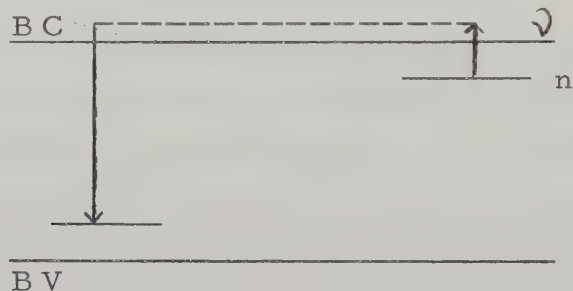
$$\frac{dn}{dt} = \alpha n (n + u)$$

u étant le nombre d'électrons piégés dans les pièges les plus profonds, n le nombre d'électrons piégés dans le niveau moins profond.

L'ordre de la cinétique est intermédiaire entre le 1er et le 2e ordre.

1° Cinétique du 1er ordre

Considérons le modèle le plus simple où les électrons se libèrent



en passant par la B. C. et soit :

n : nombre d'électrons piégés ;

∇ : nombre d'électrons piégés dans la B. C.

$\frac{1}{\tau}$: la probabilité de sortie par unité de temps.

$$\begin{cases} \frac{dn}{dt} = - \frac{n}{\tau} \\ \frac{d\nabla}{dt} = - \frac{dn}{dt} \end{cases} \quad (1)$$

lors du déclin à température constante : $n = n_0 e^{-t/\tau}$

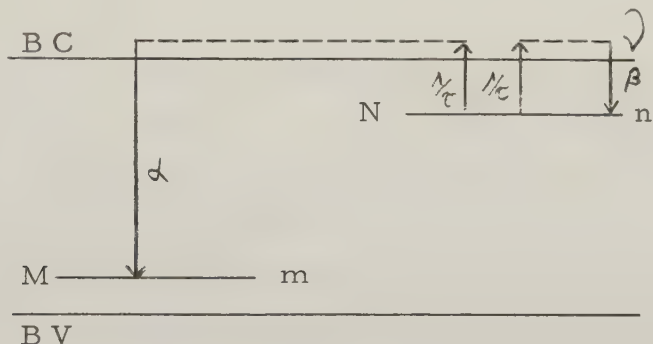
L'intensité lumineuse est :

$$I = \frac{d\nabla}{dt} = - \frac{dn}{dt} = \frac{n}{\tau} = \frac{n_0}{\tau} e^{-t/\tau} \quad (2)$$

Dans la cinétique du 1er ordre, l'intensité lumineuse décroît donc exponentiellement.

2° Cinétique du 2e ordre

Considérons le modèle à un seul niveau de pièges et possédant un



seul temps de vie moyen, où :

N : nombre total de pièges par cm^3 , à l'instant t ;

n : nombre de pièges pleins, à l'instant t ;

n_0 : nombre de pièges pleins, à l'instant initial ;

$(N - n)$: nombre de pièges vides ;

$\mathcal{N}$: nombre d'électrons dans la bande de conduction

M : nombre total de centres par cm^3 ;

m : nombre de centres pleins à l'instant t ;

α : probabilité de capture d'un électron de la B. C. par les centres vides ;

β : probabilité de capture d'un électron de la B. C. par les pièges ;

$\frac{1}{\tau}$: probabilité de sortie d'un électron piégé.

Si on suppose que les probabilités de recaptures sont beaucoup plus grandes que celles des recombinaisons, à la limite on peut admettre que les pièges et la bande de conduction sont en équilibre thermique (approximation du quasi-niveau de Fermi).

Nous avons :

$$\mathcal{N} = \frac{n}{N} N_c e^{-E/kT} \quad (3)$$

où N_c est le nombre d'états possibles dans la bande de conduction.

La conservation du nombre total d'électrons se traduit par :

$$m + n + \mathcal{V} = K \text{ (Cte)}$$

Le nombre de recombinaisons radiatives par unité de temps est :

$$I = \alpha \mathcal{V} (M - m)$$

$$\text{or } I = - \frac{d}{dt} (n + \mathcal{V})$$

$$\text{donc : } - \frac{d}{dt} (n + \mathcal{V}) = \alpha \mathcal{V} (M - m) = \alpha \mathcal{V} (M - K + n + \mathcal{V})$$

En utilisant l'expression (3) :

$$\mathcal{V} = \frac{n + \mathcal{V}}{\frac{N}{N_c} e^{E/kT} + 1}$$

$$\text{nous avons : } - \frac{d}{dt} (n + \mathcal{V}) = \frac{\alpha (n + \mathcal{V}) (M - K + n + \mathcal{V})}{\frac{N}{N_c} e^{E/kT} + 1}$$

Quand tous les électrons piégés et ceux de la bande de conduction proviennent des centres de recombinaison $K = M$:

$$- \frac{d}{dt} (n + \mathcal{V}) = \frac{\alpha (n + \mathcal{V}) (n + \mathcal{V})}{\frac{N}{N_c} e^{E/kT} + 1} = h (n + \mathcal{V})^2$$

$$\text{où } h = \frac{\alpha}{\frac{N}{N_c} e^{E/kT} + 1}$$

$$\text{d'où : } \frac{1}{n + \mathcal{V}} = h (t + t_0)$$

L'intensité lumineuse (4)

$$I = \frac{1}{h (t + t_0)^2} \quad (5)$$

décroît donc suivant une loi hyperbolique.

II - Détermination des profondeurs de pièges par thermoluminescence

cence

Comme nous l'avons déjà signalé, le problème qui se pose en thermoluminescence est, connaissant la température T^* du pic de thermoluminescence, d'en déduire la profondeur du piège. Plusieurs méthodes ont été proposées que nous allons résumer :

1° F. URBACH /29/ d'après le KCl/Tl a donné une formule approximative :

$$E = \frac{T^* (K)}{500} \quad (6)$$

qui donne un ordre de grandeur valable pour beaucoup de corps phosphorescents.

2° J. T. RANDALL et M. H. F. WILKINS /30/ sont partis de l'hypothèse de non repiégeage et supposèrent que les électrons sortis des pièges se recombinaient suivant un mécanisme monomoléculaire.

En partant du groupe d'équation (1) et en prenant :

$$I = \left| \frac{dn}{dt} \right|$$

l'intensité lumineuse est :

$$I = n_0 s e^{-E/kT} \exp \left[- \int_{T_i}^T s e^{-E/kT} \frac{dT}{\Theta} \right] \quad (7)$$

s étant une constante, qui a les dimensions d'une fréquence, et où

$\Theta = \frac{dT}{dt}$ est la vitesse de chauffe.

La température du maximum T^* est déterminée par $\frac{dI}{dt} = 0$

c'est-à-dire : $\frac{E}{k T^{*2}} = \frac{s}{\Theta} e^{-E/kT^*}$

ou bien : $\frac{E}{k T^*} = \ln \frac{s T^{*2}}{\Theta E} \quad (8)$

3° G. et D. CURIE /27/, à partir de cette relation, arrivent à une formule approchée d'application très commode :

$$T^* = 5410 \frac{E}{2,085 + \log \frac{E}{\Theta/s}}$$

ou $E = \frac{T^* - T_0 (\Theta/s)}{K (\Theta/s)}$ (9)

(E est en eV ; T en K)

Les valeurs des constantes T_0 et K sont calculées et tabulées en fonction des valeurs de Θ/s .

4° Dans le cas d'un mécanisme bimoléculaire, considérons le cas d'un piège unique et supposons que les sections efficaces de capture des pièges et des centres soient les mêmes : $\alpha = \beta$ (cette dernière hypothèse n'est pas valable du point de vue expérimental car $s_{\text{piège}} \gg s_{\text{centre}}$).

Les équations de la thermoluminescence, dans ce cas, sont :

$$\begin{cases} \frac{d\gamma}{dt} = \frac{n}{\tau} - \alpha (M - m) \gamma - \beta (N - n) \gamma \\ \frac{dn}{dt} = \beta (N - n) \gamma - \frac{n}{\tau} \end{cases} \quad (10)$$

$$\alpha = \beta \quad ; \quad I = \frac{dn}{dt}$$

La valeur de l'intensité lumineuse devient :

$$I = \frac{n_0^2}{N} s e^{-E/kT} \frac{1}{\left[1 + \frac{n_0}{N} \int s e^{-E/kT} \frac{dT}{\Theta} \right]^2} \quad (11)$$

on en déduit que pour le maximum de thermoluminescence, pour T^* tel que : $\left(\frac{dI}{dT} \right)_{T^*} = 0$, on a la relation :

$$\frac{\Theta}{s} e^{-E/kT^{*2}} \frac{N}{2n^*} = \frac{n_0}{N} e^{-E/kT^*} \quad (12)$$

n^* étant le nombre d'électrons qui restent encore dans le piège au moment où $T = T^*$.

Pour $N = n_0$ (excitation à saturation), l'expression (12) est analogue à (8), à un facteur correctif près $N^2 / 2 n_0 n^*$. Si on a excité à saturation $n_0 \simeq N$ et $n^* \simeq n_0 / 2$ et ce facteur est proche de 1.

5° Méthode des deux vitesses de chauffe différentes :

Les méthodes signalées présentent l'inconvénient de donner E en fonction du facteur de fréquence s que l'on suppose constant avec la température.

La méthode des courbes de thermoluminescence faites à deux vitesses de chauffe différentes a été proposée par différents auteurs : A.H. BOOTH /31/, A. BOHUN /32/, J.A. PARFIANOVITCH /33/ ; elle consiste à étudier la thermoluminescence d'un produit à deux vitesses de chauffe très différentes Θ_1 et Θ_2 . La position du pic de thermoluminescence, T^*_1 et T^*_2 , dépend de la vitesse de chauffe.

Soient T^*_1 et T^*_2 , pour Θ_1 et Θ_2 , la relation (8) peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \left(\frac{E}{k T^*_1{}^2} \right) &= \frac{s}{\Theta_1} e^{-E/kT^*_1} \\ \left(\frac{E}{k T^*_2{}^2} \right) &= \frac{s}{\Theta_2} e^{-E/kT^*_2} \end{aligned} \quad (13)$$

D'une part nous pouvons alors éliminer s et exprimer E :

$$E = k \frac{\log\left(\frac{\Theta_1}{\Theta_2} \cdot \frac{T^*_2{}^2}{T^*_1{}^2}\right)}{\frac{1}{T^*_2} - \frac{1}{T^*_1}} \quad (14)$$

D'autre part, à partir des équations (13), on obtient aussi le facteur de fréquence s /7/ :

$$\ln \frac{s k}{E} = \frac{T^*_2 \ln\left(\frac{T^*_2{}^2}{\Theta_2}\right) - T^*_1 \ln\left(\frac{T^*_1{}^2}{\Theta_1}\right)}{T^*_1 - T^*_2} \quad (15)$$

Cette méthode, en principe très commode, n'est pas précise car T^*_1 et T^*_2 varient très peu avec Θ_1 et Θ_2 . Nous avons réalisé des rapports de vitesse de chauffe supérieurs à 50 et nous avons alors obtenu des résultats valables. Mais l'erreur commise dans le calcul du facteur de fréquence est plus importante que celle sur la profondeur du piège, car les deux termes où on fait la différence sont très voisins.

6° Méthodes des courbes de thermoluminescence avec une loi de chauffage hyperbolique :

A. HALPERIN et al. /35/ partent de l'hypothèse d'une cinétique du 1er ordre. Partant des équations (1), ils arrivent à l'expression :

$$n = n_0 \exp - \left[\int_0^t \frac{dt}{\tau} \right] \quad (16)$$

où $\frac{1}{\tau} = s \exp -E/kT$

En utilisant une loi de chauffage hyperbolique :

$$\frac{dT}{dt} = \Theta T^2 \quad \text{soit} \quad \frac{1}{T} = \frac{1}{T_i} - \Theta t \quad (17)$$

on peut intégrer $\int_0^t \frac{dt}{\tau} = - \frac{s k}{\Theta E} (e^{-E/kT} - e^{-E/kT_i})$

(16) devient donc :

$$n = n_0 \exp \left[- \frac{s}{\Theta} \frac{k}{E} (e^{-E/kT_i} - e^{-E/kT}) \right]$$

L'intensité lumineuse :

$$I(T) = \left| \frac{dn}{dt} \right| = \Theta T^2 \left| \frac{dn}{dT} \right| = n_0 s \exp \left[- \frac{E}{kT} + \frac{s k}{\Theta E} (e^{-E/kT_i} - e^{-E/kT}) \right] \quad (18)$$

$$\frac{dI}{dT} = \Theta T^2 \left[\frac{E}{k T^2} - \frac{s k}{\Theta E} \cdot \frac{E}{k T^2} e^{-E/kT} \right] I \quad (19)$$

Soit I^* , T^* et t^* les caractéristiques du pic de thermoluminescence, le maximum est donné par : $\left(\frac{dI}{dT} \right)_{T^*} = 0$

d'où
$$e^{-E/kT^*} = \frac{\Theta E}{k s} \quad (20)$$

En tenant compte des relations (17) et (18), nous obtenons :

$$I = n_0 s \exp \left[-\frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_i} - \Theta t \right) + \frac{s k}{\Theta E} e^{-E/kT_i} \left(1 - e^{\frac{E}{k} \Theta t} \right) \right]$$

et en utilisant $\frac{1}{T^*} = \frac{1}{T_i} - \Theta t^*$

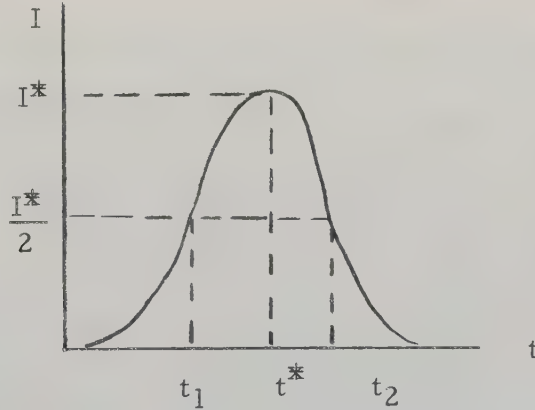
$$I^* = n_0 s \exp \left[\frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_i} - \Theta t^* \right) + \frac{s k}{\Theta E} e^{-E/kT_i} \left(1 - e^{\frac{E}{k} \Theta t^*} \right) \right]$$

$$\ln \left(\frac{I}{I^*} \right) = \frac{\Theta E}{k} (t - t^*) + 1 - e^{\frac{\Theta E}{k} (t - t^*)}$$

En introduisant la variable : $x = \frac{\Theta E}{k} (t - t^*)$ (21)

on peut écrire : $\ln \left(\frac{I}{I^*} \right) = x + 1 - e^x$ (22)

Pour utiliser cette formule, on considère la courbe de thermoluminescence :



Pour t_1 et t_2 , la variable x , d'après la définition (21), prend les valeurs :

$$x_1 = \frac{\Theta E}{k} (t_1 - t^*) \quad \text{et} \quad x_2 = \frac{\Theta E}{k} (t_2 - t^*)$$

par ailleurs, pour $I = \frac{I^*}{2}$, l'équation (22) donne : $e^x = x + 1 + \ln 2$

qui a pour solutions : $x_1 = -1,462$ et $x_2 = 0,985$.

On utilise toujours la solution x_1 , et nous avons donc :

$$E \text{ (en eV)} \simeq \frac{k x_1}{\Theta (t_1 - t^*)} \simeq \frac{1,26 \cdot 10^4}{\Theta (t_1 - t^*)}$$

7° Evaluation de la profondeur de piège au moyen des paramètres liés à la forme de la courbe de thermoluminescence.

T. LOUCHTCHIK /103/, A. HALPERIN et A.A. BRANER /36/ ont proposé une méthode de calcul des profondeurs à partir de la dissymétrie du pic de thermoluminescence en utilisant une vitesse de chauffe constante : tous calculs faits, ils proposent :

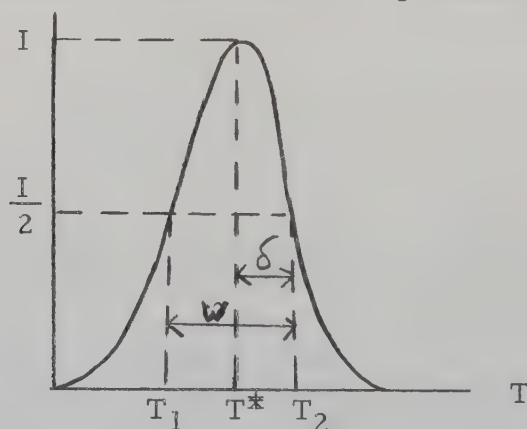
$$E = \frac{q}{\delta} k T^{*2} f(T) \quad (23)$$

et où q et δ sont déterminées à partir de la forme de la courbe de thermoluminescence.

Les auteurs ont considéré deux modèles de pièges à électrons où, soit la recombinaison, soit le repiégeage, sont prédominants.

Dans chaque modèle, ils considèrent les différents cas qui peuvent se présenter pour $\rho = \frac{n_0}{M - m}$ (ρ rapport entre les électrons piégés et centres vides), soit : $\rho > 1$, $\rho = 1$, $\rho < 1$.

1er Modèle : Les électrons se libèrent en passant par un état excité



(sans passer par la bande de conduction) pour se recombinaison avec les centres luminogènes. On a alors :

$$E = \frac{q}{\delta} k T^{*2}$$

Cas A - $\rho > 1$: on a alors :

$$q = \frac{\mu^*}{\mu^* + \rho - 1} + \frac{B}{\alpha \mu^* + B}$$

$$B = \frac{s}{(M - m)_0}$$

μ est le rapport du nombre de centres vides, au moment du pic de thermoluminescence, au nombre total de centres initialement vides.

$$\mu = \frac{(M - m)^*}{M - m}$$

Il est expérimentalement donné par le rapport entre la position de la surface sous la courbe de thermoluminescence (cf. figure précédente) située à droite de l'abscisse $T = T^*$ et la surface totale sous la courbe ; en approximant la courbe par un triangle, on peut l'estimer égal à $\frac{\delta}{W}$:

$$\mu \simeq \frac{\delta}{W}$$

Ce cas se subdivise :

a) Pour $\alpha \gg \beta$ (c'est-à-dire recombinaison avec les centres luminogènes prédominante) :

$$q_a = 1 + \frac{\mu^*}{\mu^* + \rho - 1}$$

b) Pour $\alpha \ll \beta$ (le repiégeage est plus important que la capture par les centres) :

$$q_b = 1 + \frac{\mu^*}{\mu^* + \rho - 1}$$

Cas B - $\rho = 1$

$$q = 1 + \frac{B}{\alpha \mu^* + B}$$

a) Pour $\alpha > \beta$ $q = 1$

cette expression est identique à celle donnée par F. URBACH (cf. formule 6)

b) Pour $\alpha < \beta$ $q = 2$

Cas C - $\rho < 1$

La profondeur du piège est donnée par : $E = q \frac{kT^{*2}}{\delta}$

avec :
$$q = \frac{\frac{1}{\mu^*}}{\frac{1}{\mu^*} + \frac{1}{\rho} - 1} + \frac{B}{\alpha \frac{1}{\mu^*} + B}$$

a) Pour $\alpha > \beta$ $q_a = 1$

b) Pour $\alpha < \beta$ $q_b = 1 + \frac{\frac{1}{\mu^*}}{\frac{1}{\mu^*} + \frac{1}{\rho} - 1}$

2e Modèle : Les électrons se libèrent en passant par la bande de conduction d'où ils se recombinaient avec les centres luminogènes, ou sont repiégés.

La profondeur du piège est donnée par :

$$E = q \frac{k T^{*2}}{\delta} \left(1 - \frac{2 k T^*}{E} \right)$$

Les valeurs obtenues pour les différents cas qui peuvent se présenter ($\rho > 1$, $\rho = 1$, $\rho < 1$) sont analogues à celles du cas précédent, mis à part le facteur $\left(1 - \frac{2 k T^*}{E} \right)$ qui intervient dans l'énergie d'activation E .

8° Méthode de la montée initiale /37/ (Initial Rise)

L'intensité lumineuse en thermoluminescence, pour une vitesse de chauffe constante $\frac{dT}{dt} = \Theta$, et dans le cas d'une seule profondeur de pièges, a pour expression la formule (7) dans le cas d'un mécanisme monomoléculaire, et (11) pour le mécanisme bimoléculaire.

Dans les deux cas, la courbe de thermoluminescence suit une loi en $e^{-E/kT}$:

$$I = I' e^{-E/kT}$$

où I' est une fonction du nombre de pièges pleins et de centres vides,

qui peut être considérée comme constante dans la partie initiale de la courbe :

$$\ln I = - \frac{E}{k T} + \ln I' \quad (24)$$

Si on enregistre $\ln I$ en fonction de $1/T$, on obtient une droite dont la pente nous permet de calculer E .

Expérimentalement, on procède en réchauffant l'échantillon à vitesse constante jusqu'à ce que 10 % ou 20 % des électrons piégés se libèrent ; on refroidit, puis on réchauffe de nouveau : on obtient une série de droites ($\ln I$, $1/T$) fonction du nombre de cycles réalisés. Ces droites ne sont pas parallèles, car cette méthode n'est valable que dans le cas d'une distribution de pièges très étroite.

9° Méthode de la thermoluminescence fractionnée

La méthode de calcul de la profondeur des pièges par la montée initiale a été reprise par H. GOBRECHT et D. HOFMANN /38//39/, qui ont élaboré une méthode plus complexe, mais beaucoup plus précise, appelée thermoluminescence fractionnée.

Cette méthode est applicable pour une distribution continue de pièges ou bien permet d'analyser des niveaux de pièges plus proches les uns des autres que la méthode de thermoluminescence normale, assez imprécise. Le calcul des profondeurs se fait indépendamment du facteur de fréquence β , comme dans les autres méthodes.

La thermoluminescence fractionnée consiste à superposer à une loi de chauffage linéaire un grand nombre d'oscillations de température.

Cette méthode que nous avons réalisée au laboratoire /62//63/ nécessite un montage électronique assez complexe : d'une part, le signal reçu par le photomultiplicateur après avoir été amplifié est intégré, d'autre part ce signal passe dans un amplificateur logarithmique. La tension donnée par le thermocouple est transformée en une tension proportionnelle à $1/T$. Sur une table traçante, on enregistre ($\ln I$ en fonction de $1/T$) ce qui nous donne une série de droites dont la pente permettra

de calculer E. Le signal intégré est reçu par un enregistreur qui nous donne les sommes partielles de lumière, qui sont proportionnelles au nombre d'électrons des pièges.

A partir d'une expression simple nous pouvons calculer l'énergie d'activation :

$$E = 0,104 \frac{Y}{J} \operatorname{tg} \varphi \quad (25)$$

où $\operatorname{tg} \varphi$ est la pente de la droite $(\ln I, 1/T)$;

Y, J sont les gains de l'amplificateur logarithmique et du générateur de la fonction $1/T$ qui sont servi pour les mesures.

En faisant correspondre à chacune de ces valeurs de E le nombre d'électrons déterminé, comme nous l'avons indiqué plus haut, par le signal intégré, on obtient le spectre du niveau de pièges du corps étudié.

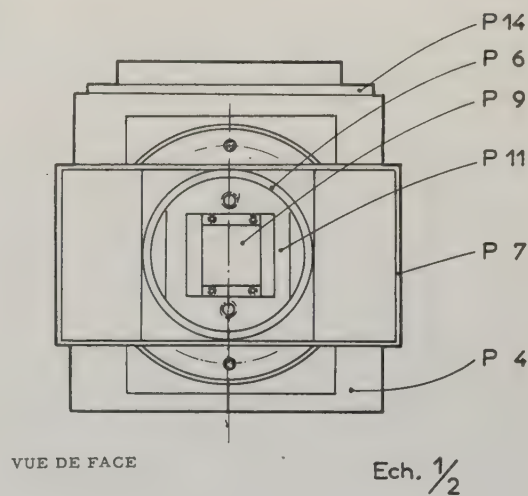
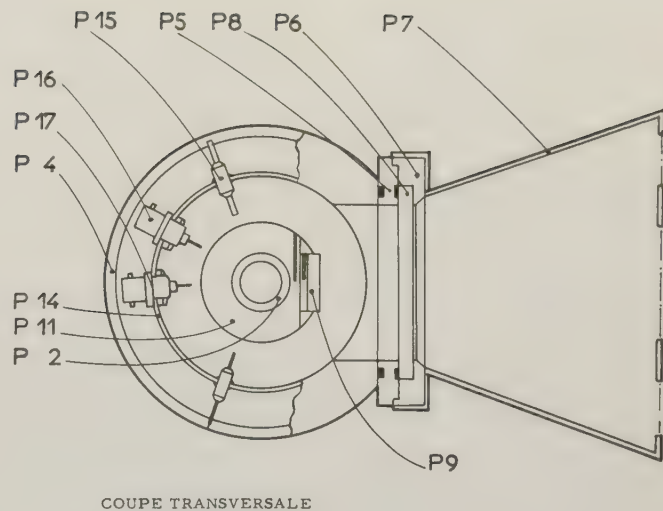
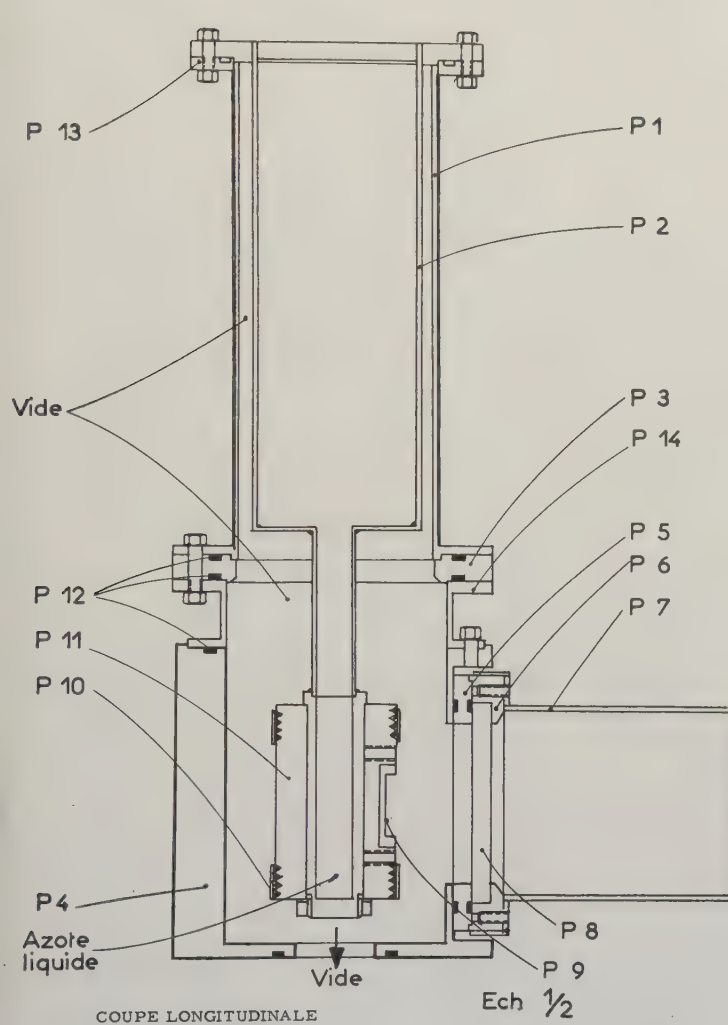
C - MONTAGE EXPERIMENTAL DE LA THERMOLUMINESCENCE

I - Cryostat

Le cryostat que nous avons utilisé (fig. III-1) est un Dewar cylindrique ; il est divisé en deux parties :

1° La partie supérieure comporte une double paroi ; la paroi extérieure est en laiton chromé (P_1) pour minimiser le rayonnement ; la paroi intérieure (P_2) est en acier inoxydable (0,5 mm d'épaisseur) mauvais conducteur de la chaleur. L'espace compris entre les deux parois est sous vide. La partie P_2 est prolongée par un tube en acier inoxydable puis en laiton, de diamètre beaucoup plus petit que la double paroi. Autour du tube de laiton, on fixe le bloc P_{11} . Pour que le contact thermique soit parfait entre le tube et le bloc P_{11} , on les frette, l'un étant refroidi à l'azote liquide, et l'autre chauffé à 400°C.

La cellule P_9 est fixée dans la partie centrale de ce bloc. Une résistance chauffante P_{10} est enroulée au sommet et à la base du manchon en duralumin P_{11} ; elle permet le chauffage du porte-cellule.



- P₁ LAITON
- P₃ COURONNE TEFLON
- P₅ COURONNE TEFLON
- P₇ ENTONNOIR EN LAITON
- P₉ PORTE-CELLULE, AVEC PASSAGES POUR THERMOCOUPLES
- P₁₁ MANCHON EN Cu
- P₁₃ COURONNE DE PAPIER
- P₁₅ THERMOCOUPLE
- P₁₇ PERLES POUR CONNEXION DES ELEMENTS CHAUFFANTS

- P₂ ACIER INOXYDABLE
- P₄ BLOC EN Al
- P₆ FIXE-HUBLLOT EN LAITON
- P₈ HUBLLOT EN QUARTZ
- P₁₀ RESISTANCE CHAUFFANTE THERMOCOAX SERREE PAR BAGUE LAITON
- P₁₂ JOINTS TORIQUES
- P₁₄ CYLINDRE EN LAITON
- P₁₆ FICHE COAXIALE POUR ENTREE DU CHAMP ELECTRIQUE

FIG. III - 1 - SCHEMA DU CRYOSTAT

Cette disposition relative de la résistance chauffante et de la cellule, permet d'avoir un chauffage homogène de la poudre jusqu'à des températures de l'ordre de 150°C. Ce manchon joue un rôle identique pour le refroidissement comme nous avons pu le constater à l'aide de thermocouples.

2° La partie inférieure en duralumin P₄ sert de support pour l'ensemble de l'appareil ; elle possède deux orifices, l'un sert à faire le vide à l'intérieur du cryostat, l'autre permet d'irradier la cellule et d'observer les variations de son émission lumineuse.

Entre ces deux parties, supérieure et inférieure, il y a une couronne en téflon (P₅) qui sert d'isolant thermique, et un cylindre en laiton (P₁₄) qui sert aux passages électriques (chauffage, couples thermo-électriques, tension appliquée).

L'ensemble des pièces supérieures et inférieures s'adapte hermétiquement à l'aide de joints toriques.

Des thermocouples Cu-Constantan servant au repérage des températures sont introduits dans des orifices ménagés dans le porte cellule. Pour avoir un bon contact thermique ces orifices sont du même ordre de grandeur que le thermocouple et remplis de graisse à vide. Placés à différents endroits de la cellule ils nous permettent de constater l'homogénéité de la température de l'échantillon.

II - Appareillage annexe

Le chauffage de la cellule est commandé par une came dont le profil a été déterminé expérimentalement. Cette came est entraînée par un moteur et commande un alternostat ; elle permet d'obtenir une vitesse de chauffage constante de 4°C/mn, ce qui assure la reproductibilité de nos mesures.

L'émission lumineuse de la cellule est détectée par un photomultiplicateur 53 AVP ; dans les conditions normales de fonctionnement le courant photoélectrique est fonction linéaire du flux lumineux reçu.

Nous avons placé entre le cryostat et le photomultiplicateur un tambour muni de 4 orifices destinés à recevoir les filtres ; ce tambour, entraîné par un moteur, permet d'obtenir au cours d'une même expérience les différentes émissions lumineuses du sulfure étudié.

Pour les mesures de thermoluminescence, nous avons utilisé les filtres colorés appropriés pour isoler les différentes bandes d'émission.

Pour les mesures nous avons utilisé un appareil enregistreur MECI à deux voies : l'une, adaptée à un photomultiplicateur à travers un "cathode follower", donne la variation de l'émission lumineuse ; l'autre, à la sortie d'un thermocouple, permet de vérifier la linéarité de la température en fonction du temps. Par la suite, nous avons perfectionné notre appareillage en utilisant une table traçante XY : en abscisse on repère la température et en ordonnée l'intensité lumineuse ; de cette façon nous avons directement l'allure de la courbe de thermoluminescence.

Pour l'irradiation de la cellule nous avons employé une lampe à vapeur de mercure Philips "haute pression" ; la raie du mercure à $3\ 650\ \text{\AA}$ est isolée à l'aide d'un filtre Corning 7-60 et les radiations infrarouges que laisse passer ce filtre sont éliminées par une solution de SO_4Cu placée dans une cuve à faces parallèles.

D - RESULTATS DE THERMOLUMINESCENCE

Il nous a semblé intéressant de présenter ici les courbes de thermoluminescence de certains des produits que nous utiliserons pour étudier l'électroluminescence après irradiation UV préalable (TL + EL) en fonction de la température. Parmi eux, quelques uns présentent des propriétés remarquables sur lesquelles nous insisterons tout particulièrement.

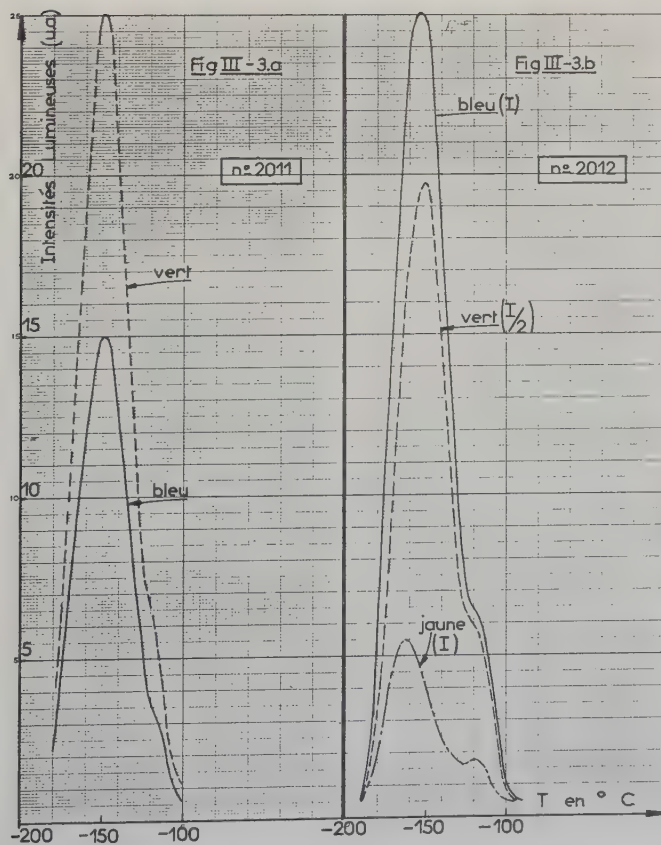
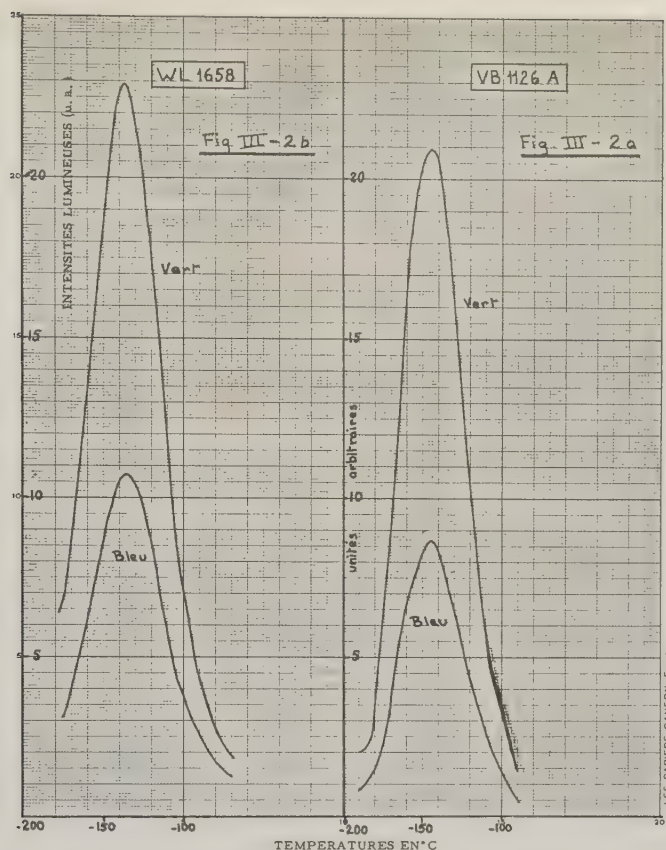


Fig. III - 3 - COURBES DE THERMOLUMINESCENCE DES PRODUITS :
a : 2011 (ZnS : Cu), b : 2012 (ZnS : Cu, Mn).

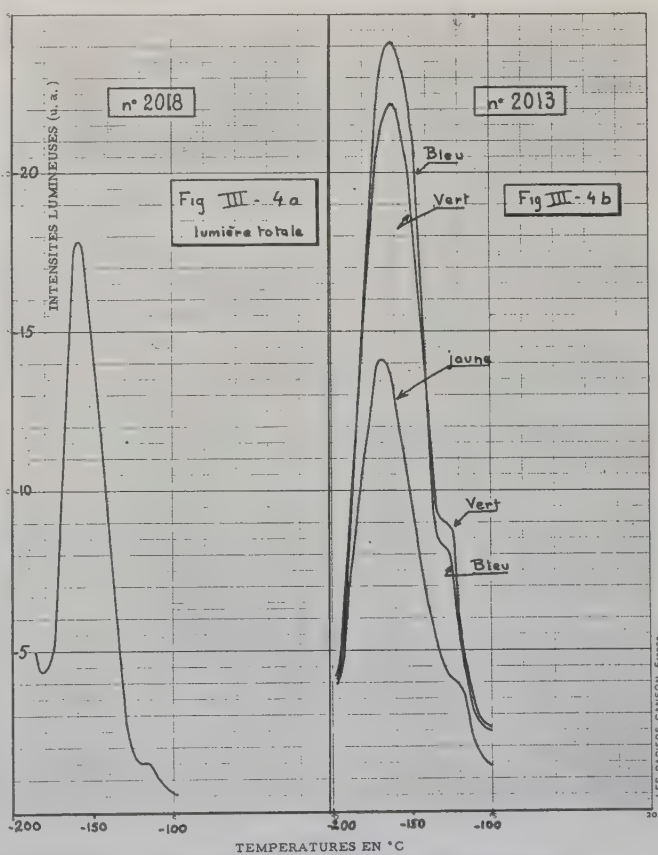


Fig. III - 4 - COURBES DE THERMOLUMINESCENCE DES PRODUITS :
a : 2018 (ZnS : Cu, Mn), b : 2013 (ZnS : Cu, Mn).

I - Produits à un seul niveau de pièges : ZnS/Cu (VB 1126) et (WL 1658)

La figure III-2 a montre la répartition spectrale des pièges pour le premier produit (VB 1126) : il donne une émission (bleue et verte) qui présente un seul maximum, à -145°C .

Cela correspond donc à un seul niveau de pièges avec une énergie d'activation de 0,28 eV.

De même la figure III-2 b correspond au produit (WL 1658) ; le maximum est ici à -137°C , donc l'énergie d'activation du niveau de pièges est 0,29 eV.

Ce deuxième produit a été particulièrement étudié en conductibilité comme nous le verrons plus loin.

II - Produits ZnS/Cu, Mn

Nous avons étudié en thermoluminescence les deux séries de produits déjà mentionnées dans le chapitre II : 2012, 2013... 2034, l'une cubique et l'autre hexagonale. (Rappelons que la concentration en manganèse varie d'un produit à l'autre).

Nous les avons étudiées à l'aide de filtres colorés pour séparer les bandes spectrales. Tous ces produits présentent un pic de thermoluminescence important, correspondant à un certain niveau de pièges suivi d'autres beaucoup moins importants qui correspondent à des niveaux de pièges plus profonds.

Dans les figures III-3 et III-4, nous présentons la thermoluminescence des produits à structure cubique ; dans les figures III-5 et III-6, nous présentons la thermoluminescence des produits à structure hexagonale.

Dans tous ces produits on remarque un décalage entre les maximums de l'émission jaune d'une part et de l'émission verte ou bleue d'autre part. Les électrons qui se recombinaient avec les centres luminescents pour les luminescences bleue et verte d'une part, et jaune de

l'autre, sont probablement libérés de niveaux de pièges différents : il y a une certaine corrélation entre la localisation des électrons sur leurs niveaux de pièges et les centres luminogènes avec lesquels ils se recombinaient.

S. SHIONOYA /25//26/ a étudié le ZnS activé, soit au Cu, soit au (Cu + Mn) pour différentes concentrations de manganèse. Dans son étude sur le mécanisme d'excitation et de recombinaison dans le manganèse, il indique deux processus possibles : le transfert par résonance du cuivre au manganèse, ou le transfert par photoélectrons dans la bande de conduction simultanément accompagné d'une émigration de trous dans la bande de valence ; il retient le premier comme plus probable. Il étudie la thermoluminescence quand l'excitation se fait de bande à bande et quand l'excitation se fait à partir du niveau fondamental cuivre. Quand l'excitation se fait bande à bande, il apparaît un niveau de pièges d'où la libération des électrons donnant une émission jaune se fait par l'intermédiaire de l'activateur Mn, mais quand on excite dans le niveau fondamental du Cu, ce niveau de pièges n'apparaît pas.

Nous trouvons comme S. SHIONOYA qu'il y a deux types de pièges dans nos produits, l'un, plus profond, associé au cuivre, car il donne une émission bleue et verte ; l'autre, moins profond, associé au manganèse, car il donne une émission jaune. Nos résultats diffèrent de ceux de S. SHIONOYA dans le calcul des profondeurs de pièges où nous avons des valeurs très différentes qui ne sont pas imputables aux méthodes expérimentales. Il utilise une vitesse de chauffe environ 4 fois plus grande que nous ($0,22^\circ/\text{s.}$, alors que nous utilisons $0,066^\circ/\text{s.}$), et trouve des pics de thermoluminescence qui sont placés vers -83°C pour le piège relié au manganèse et -13°C pour le piège qui donne l'émission du cuivre. Dans notre série de produits, le maximum de thermoluminescence de l'émission jaune est -163°C et pour l'émission bleue ou verte -153°C . Si nous calculons la profondeur des pièges correspondants à ces températures en utilisant la formule de G. et D. CURIE /27/ :

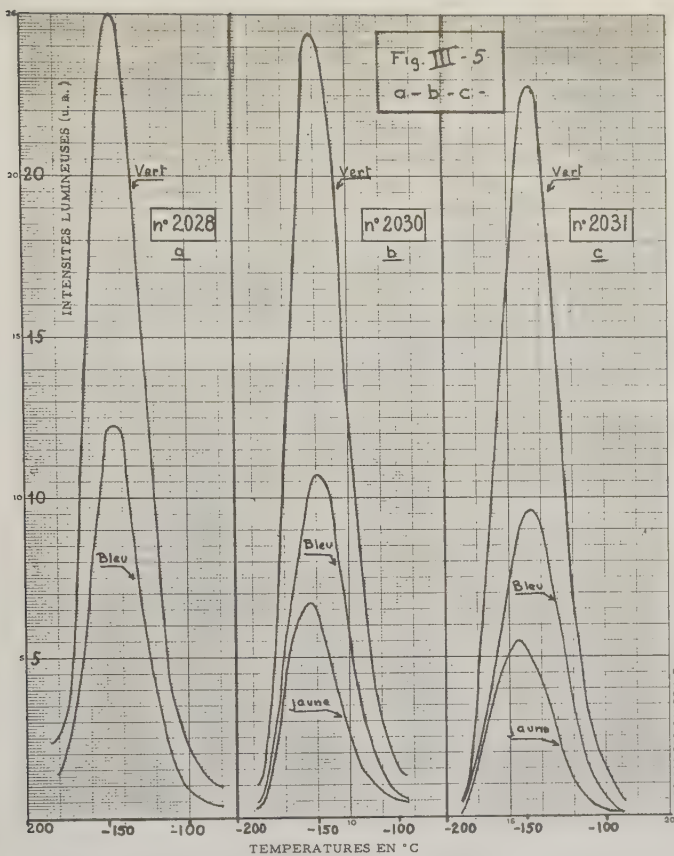


Fig. III - 5 - COURBES DE THERMOLUMINESCENCE DES PRODUITS :
a : 2028 (ZnS, Cu), b : 2030 (ZnS : Cu, Mn), c : 2031 (ZnS : Cu, Mn).

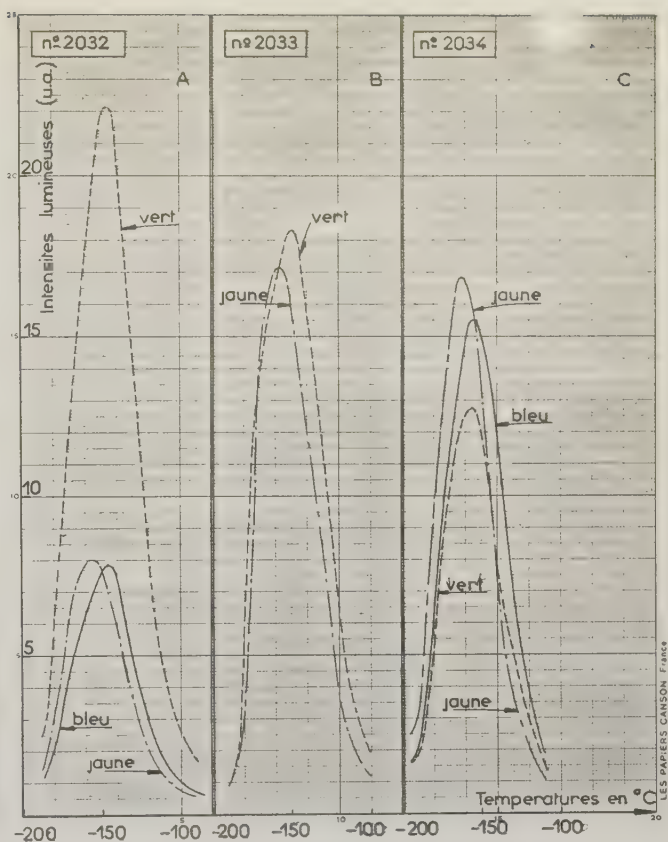


Fig. III - 6 - COURBES DE THERMOLUMINESCENCE DES PRODUITS :
A : 2032 (ZnS : Cu, Mn), B : 2033 (ZnS : Cu, Mn), C : 2034 (ZnS : Cu, Mn).

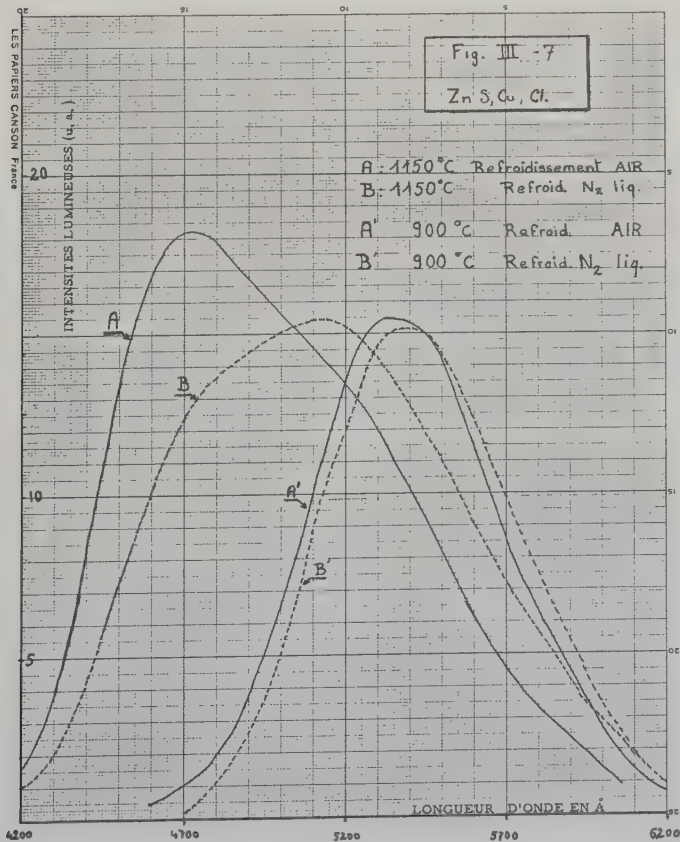


Fig. III - 7 - SPECTRES DE PHOTOLUMINESCENCE (Excitation à 3 650 Å)
A LA TEMPERATURE AMBIANTE
DE LA MEME PREPARATION ZnS : Cu, Cl.
A et B CALCINES à 1150°C, A' et B' CALCINES à 900°C
A et A' REFRIGERIS LENTEMENT (à la température ambiante)
B et B' REFRIGERIS RAPIDEMENT (Trempés dans l'azote liquide)

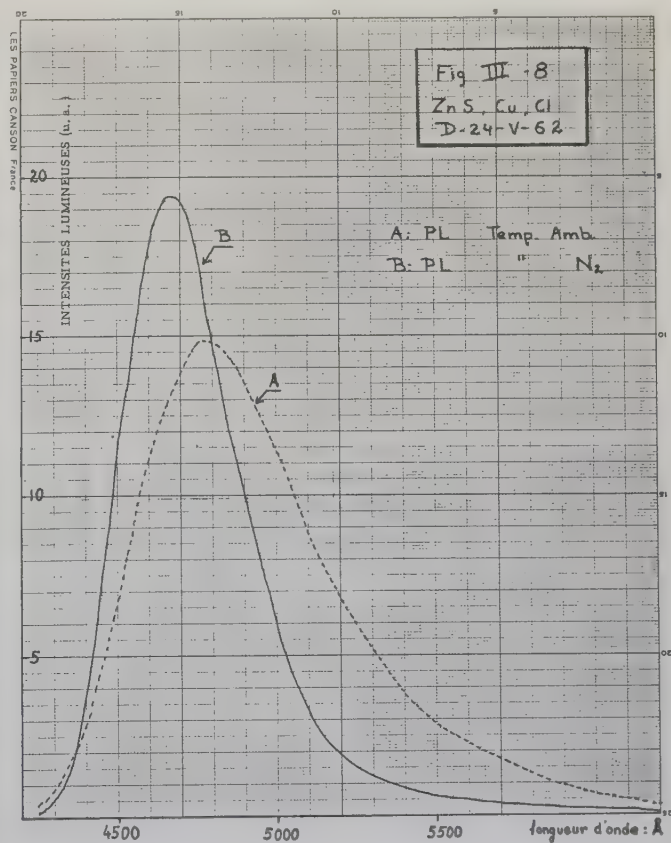


Fig. III - 8 - SPECTRES DE PHOTOLUMINESCENCE (Excitation à 3 650 Å)
DU PRODUIT D 24-V 62 (ZnS : Cu, Cl)
CALCINE A 1150°C ET REFRIGERIS LENTEMENT (AIR)
A : Température ambiante ; B : Température de l'azote liquide.

$$E = \frac{T^* - T_0 (\Theta/s)}{K (\Theta/s)} \quad (9)$$

qui, dans les conditions de nos expériences, s'écrit :

$$E = \frac{T^* - 7}{435}$$

nous obtenons des valeurs de 0,24 eV pour le piège en interaction avec le centre Mn et 0,26 eV pour les pièges plus profonds qui donnent une émission bleue et verte. Dans les produits calcinés à 950°C, il apparaît également un pic vers - 120°C de profondeur 0,34 eV.

S. SHIONOYA, donne pour les profondeurs des pièges, les valeurs :

- 0,14 eV - 0,15 eV pour le manganèse ;

- 0,21 eV à 0,23 eV pour le cuivre.

Il faut noter qu'il propose des profondeurs plus faibles que les nôtres, en utilisant des températures de pics de thermoluminescence plus élevées que dans nos résultats. Ce désaccord est dû à la méthode de calcul employée ; il a utilisé des facteurs de fréquence compris entre $4 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$ et 2 s^{-1} , alors que les nôtres sont de 10^9 s^{-1} en accord avec les résultats donnés par J. SADDY /40/.

V. L. LEVSHIN et V. F. TUNITSKAYA /41/ ont étudié la distribution des pièges en fonction de la concentration de manganèse ; ils trouvent des niveaux à - 160°C et - 30°C qui sont liés à l'émission jaune du manganèse.

III - Produits ZnS/Cu, à plusieurs niveaux de pièges (D-24 - V-62)

Nous avons étudié la thermoluminescence d'un ZnS/Cu électroluminescent qui présente sous irradiation UV (3 650 Å) une large bande spectrale à émission bleue ou verte selon l'intensité de l'irradiation.

Nous avons varié les conditions de calcination et de refroidissement de façon à avoir une structure cubique ou hexagonale et de pouvoir relier les propriétés de thermoluminescence aux différences de préparation.

Nous avons calciné à l'air le produit à 900°C et à $1\ 150^{\circ}\text{C}$, et pour chacune des préparations calcinées nous avons utilisé deux méthodes de refroidissement, l'une en passant directement l'échantillon du four à la température de l'azote liquide (en une minute environ), l'autre en refroidissant lentement (20 mn environ pour passer de la température de calcination à la température ambiante).

Pour ce qui est de l'effet de la température de calcination, les études de structure cristalline (méthode de Debye-Scherrer) ont révélé dans l'ensemble une structure cubique pour la cuisson à 900°C et hexagonale pour celle à $1\ 150^{\circ}\text{C}$. (*)

Les différences dues aux deux méthodes de refroidissement sont les suivantes :

- Après refroidissement à l'air liquide nous avons une structure soit cubique (pour le produit calciné à 900°C), soit hexagonale (pour celui calciné à $1\ 150^{\circ}\text{C}$), mais quand nous avons refroidi à l'air libre, c'est-à-dire lentement, nous n'avons plus de structure unique : pour le sulfure préparé à $1\ 150^{\circ}\text{C}$, la structure de la wurtzite est néanmoins prédominante, mais il y a aussi une faible quantité de blende ;

Nous sommes passé ensuite aux mesures spectrales de ces produits calcinés et refroidis différemment : elles sont représentées sur la figure III-7.

On y voit que pour la calcination à 900°C , la méthode de refroidissement n'intervient pas de façon notable.

Par contre, pour la calcination à $1\ 150^{\circ}\text{C}$, nous obtenons des spectres nettement différents selon la méthode de refroidissement, la bande verte étant plus intense pour le refroidissement rapide (azote liquide). Nous nous apercevons que pour le refroidissement à l'air, la bande verte se sépare mal de la bande bleue et elle est placée à une

(*) Toutes les études de structure cristalline ont été réalisées au laboratoire de Cristallographie de M. le Professeur CURIEN, par M. BACHET que nous tenons à remercier.

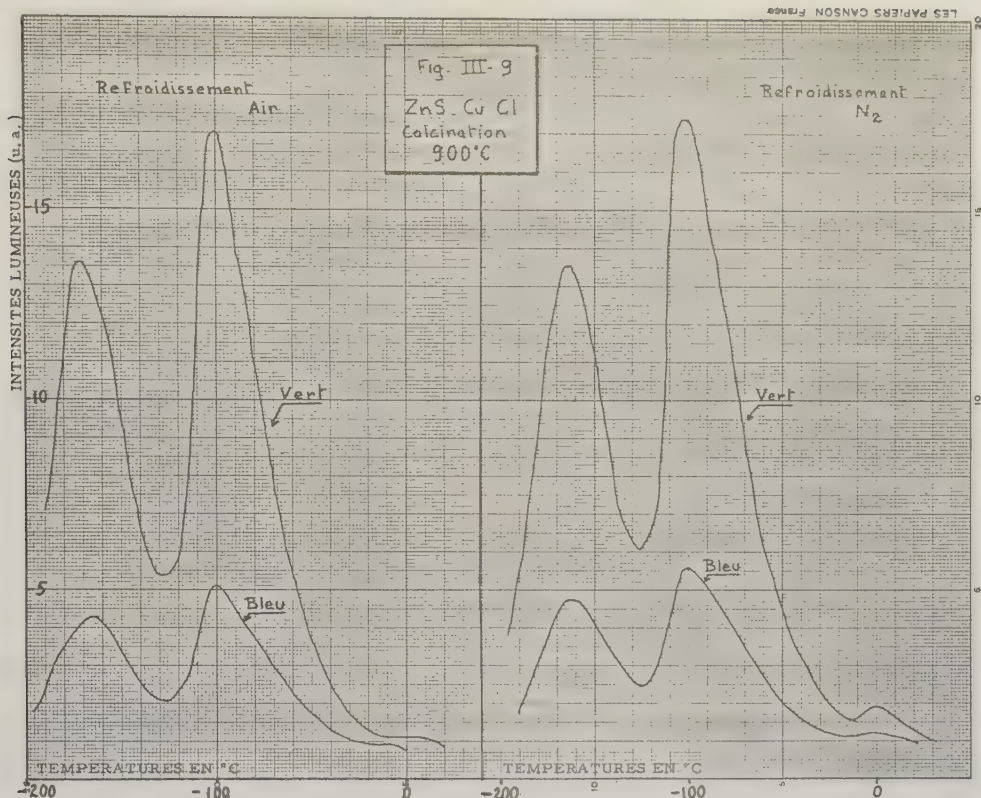


Fig. III - 9 - COURBES DE THERMOLUMINESCENCE
D'UN PRODUIT ZnS : Cu, Cl CALCINE A 900°C.
A Gauche : Refroidi lentement (Température ambiante)
A Droite : Refroidi rapidement (Trempé dans l'azote liquide).

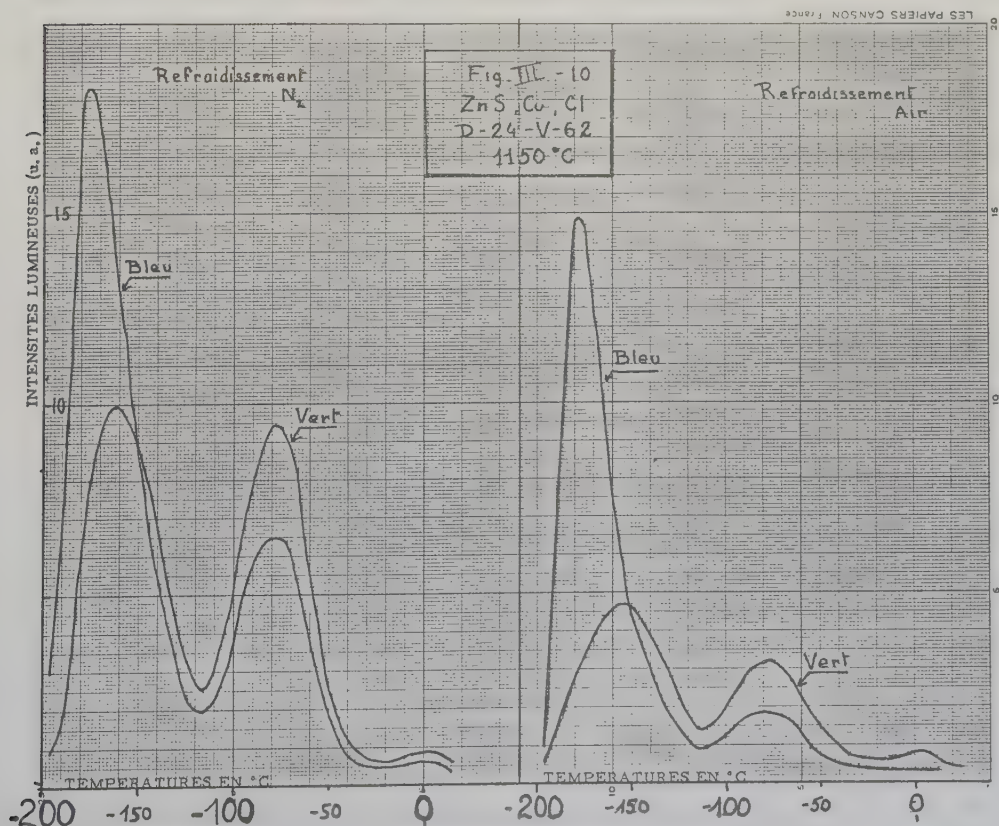


Fig. III - 10 - COURBES DE THERMOLUMINESCENCE
DE DEUX PRODUITS ZnS : Cu, Cl, CALCINES A 1150°C.
A Droite : Refroidis lentement (Température ambiante)
A Gauche : Refroidis rapidement (Trempés dans l'azote liquide).

longueur d'onde supérieure à celle obtenue avec le refroidissement à l'azote liquide.

Il est bien connu que les émissions bleue et verte dépendent de l'intensité d'irradiation, l'émission bleue croissant plus rapidement que la verte lorsque l'intensité d'irradiation augmente. Dans ces ZnS/Cu à structure hexagonale, nous avons certainement un mélange des émissions dues à l'activateur cuivre et à la self-activation. Des spectres (*) faits avec une lampe plus puissante, à la température ambiante, ou à l'azote liquide, pour le ZnS/Cu, Cl calciné à 1 150°C et refroidi à l'air, donnent une bande bleue plus importante ; si nous comparons ces spectres (fig. III-8) nous observons que le déplacement du maximum de la bande spectrale en fonction de la température correspond à l'effet de l'activateur cuivre. En effet s'il était dû à l'émission self-activée, le déplacement se ferait en sens contraire. Par contre, le fait qu'à la température ambiante l'émission se rapproche beaucoup de celle de l'émission self-activée, nous permet de supposer que nous avons coexistence de deux émissions, celle due au cuivre et celle due à la self-activation.

Nous avons étudié ces produits en thermoluminescence et nous avons retenu le produit calciné à 1150°C et refroidi à l'air pour étudier la conductibilité en même temps que la thermoluminescence.

Comparaison de la thermoluminescence de ces quatre produits

a) Pour le ZnS calciné à 900°C, nous avons deux niveaux de pièges très importants, comme on le déduit de la courbe de thermoluminescence (fig. III-9) qui présente des pics à - 165°C et à - 100°C ; les électrons libérés à partir de ces niveaux de pièges se recombinent en donnant des émissions bleue et verte, cette dernière étant plus importante ; la méthode de refroidissement n'intervient pas.

(*) Spectres faits au laboratoire du Professeur D. CURIE, par MM. C. PANNEL et C. PORTE, que nous tenons à remercier.

b) Pour le ZnS calciné à 1 150°C (structure hexagonale), nous avons une distribution de pièges différente de celle de la structure cubique (fig. III-10) :

Aux basses températures, nous observons deux niveaux de pièges peu profonds ; pour le moins profond le vidage des électrons piégés entraîne une émission bleue : pour l'autre une émission verte. Des niveaux de pièges profonds donnent à la fois les émissions bleue et verte.

Si nous considérons le même produit calciné à la même température, mais refroidi différemment, l'allure générale de la courbe de thermoluminescence est la même, et le maximum des pics correspond à la même température; mais le rapport de l'intensité de la bande bleue à celle de la bande verte varie : il est plus important pour le refroidissement lent.

L'étude que nous ferons par la suite se rapporte au ZnS/Cu calciné à 1 150°C. et refroidi à l'air car c'est ce produit qui présente les caractéristiques les plus intéressantes, les autres étant préparés afin de pouvoir mieux définir la nature de ces deux niveaux de pièges donnant l'émission bleue et verte.

La figure III-10 représente la courbe de thermoluminescence de ce produit pour chaque émission. Les premiers maximums apparaissent à - 175°C pour l'émission bleue et à - 155°C pour la verte.

En employant la formule (9), dont nous avons défini les paramètres au début de ce chapitre, nous trouvons pour le pic à - 175°C (émission bleue) une profondeur $E = 0,21 \text{ eV}$; pour le pic à - 155°C (émission verte) $E = 0,26 \text{ eV}$. Les autres niveaux de pièges plus profonds, qui correspondent à des maximums de - 90°C, - 65°C et + 10°C, correspondent à des niveaux de pièges de 0,4 eV, 0,46 eV et 0,63 eV respectivement. Pour les niveaux peu profonds l'émission bleue est plus importante que la verte, pour les autres niveaux celle-ci est plus importante.

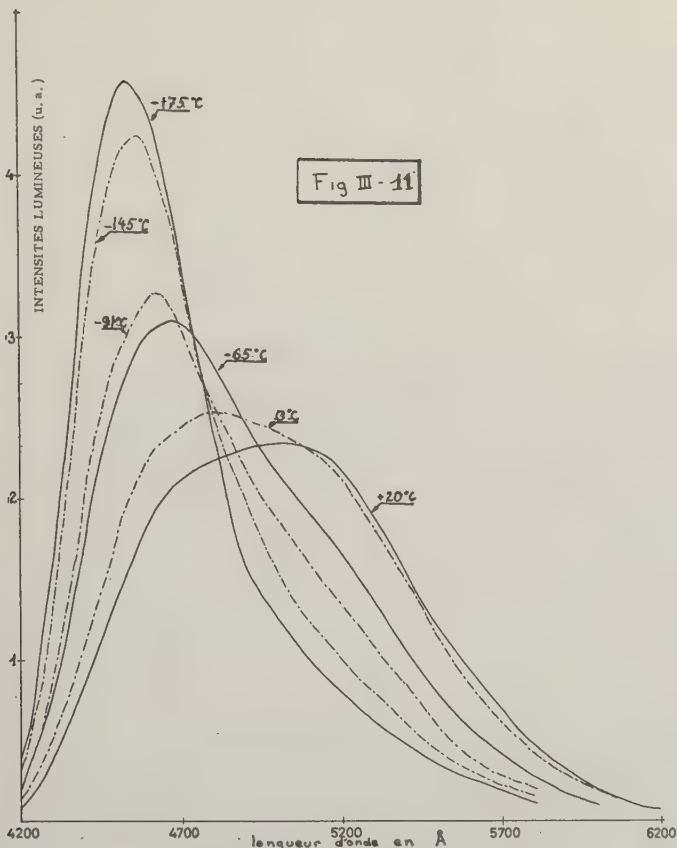


Fig. III - 11 - SPECTRES DE PHOTOLUMINESCENCE (Excitation à 3 650 Å)
A DIFFERENTES TEMPERATURES, DU PRODUIT D 24-V 62 (ZnS:Cu, Cl)
CALCINE A 1150°C et REFOIRDI LENTEMENT (Air).

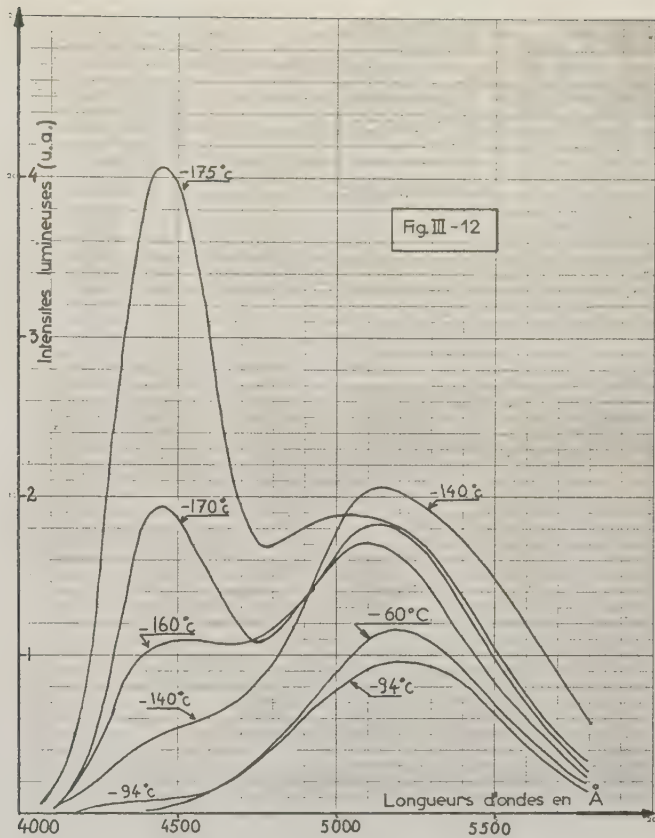


Fig. III - 12 - SPECTRES DE THERMOLUMINESCENCE
A DIFFERENTES TEMPERATURES, DU PRODUIT D 24-V 62 (ZnS:Cu, Cl)
CALCINE A 1150°C et REFOIRDI LENTEMENT.

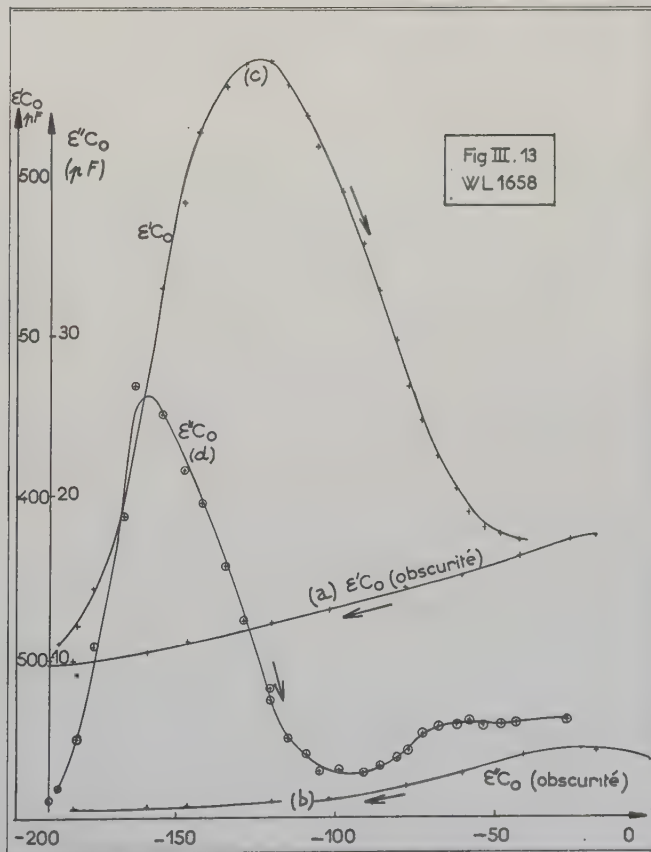


Fig. III - 13 - VARIATION AVEC LA TEMPERATURE
DE LA CONSTANCE DIELECTRIQUE REELLE (E') et IMAGINAIRE (E'')
DU PRODUIT WL 1658.

Nous avons étudié la variation spectrale de la photoluminescence (irradiation UV, $\lambda = 3\,650\text{ \AA}$) en fonction de la température (fig. III-11). Nous avons fait ces spectres aux températures correspondant aux différents pics de thermoluminescence. Le spectre se déplace vers les courtes longueurs d'onde, quand la température décroît ; le maximum de la bande bleue qui est prédominante aux basses températures se trouve à $4\,520\text{ \AA}$. Comme nous l'avons signalé auparavant cette longueur d'onde ne correspond pas à celles indiquées précédemment, qui ont été faites avec un autre montage expérimental ; nous avons utilisé ici une source d'irradiation plus puissante ce qui explique la différence observée.

Nous avons fait aussi une étude spectrale de la thermoluminescence en adaptant sur le monochromateur un enregistreur qui permet de tracer le spectre d'émission en 20 secondes. Pendant cet enregistrement, nous avons essayé de maintenir la température constante, en arrêtant le chauffage. Dans la figure III-12, nous présentons les spectres obtenus. A -175°C , nous avons le maximum de thermoluminescence pour le bleu, cette bande est prédominante dans le spectre, son maximum se trouve à $4\,450\text{ \AA}$. La bande verte devient de plus en plus importante avec l'augmentation de la température, même si celle-ci est très faible (voir la forte modification spectrale pour une différence de température d'une dizaine de degrés).

E - RAPPELS THEORIQUES SUR LA CONDUCTIBILITE

L'étude de la thermoluminescence a été complétée par des mesures diélectriques qui permettent d'analyser le mécanisme de libération des électrons piégés. Dans l'hypothèse d'un effet photodipolaire, ces mesures permettent de connaître le nombre d'électrons piégés. Dans l'hypothèse d'un effet photoconducteur, elles renseignent sur le passage éventuel des électrons par la bande de conduction.

Une étude complète sur ces effets a été l'objet de la thèse de

3e cycle de B. LAMBERT /46/. Nous ferons ici un rappel des deux effets : dipolaire et conducteur, basés sur les équations de Debye, valides en première approximation, tant pour les électrons piégés que pour les électrons libres.

Les équations de Debye /42//58/ peuvent s'écrire :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j \omega \tau} \quad (26)$$

avec : ϵ^* , ϵ' et ϵ'' : les constantes diélectriques complexe, réelle et imaginaires.

ϵ_s et ϵ_∞ : les constantes diélectriques aux fréquences nulle et infinie.

ω : la pulsation ; τ : le temps de relaxation.

Soit C_0 : la capacité de la cellule, sans produit ;

C : la capacité mesurée de la cellule, avec produit ;

D : le facteur de dissipation mesuré sur la cellule.

Les mesures expérimentales donnent :

$$C = \epsilon' C_0 \quad \text{et} \quad D = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

L'interprétation physique de τ permet de distinguer les deux effets principaux :

1° Effet Photodipolaire

Dans cette hypothèse, l'électron doit passer une barrière de potentiel E , séparant deux positions d'équilibre ; et τ est le temps nécessaire pour cette transition, le temps de relaxation a la valeur :

$$\tau \simeq \exp \frac{E}{k T}$$

Mais cet effet est très peu important, même pour des populations de pièges assez importantes, comme dans nos produits, la variation relative de capacité est de l'ordre de 1 % alors que nous mesurons pendant les expériences de thermoluminescence des variations de 40 % à 90 %.

2° Effet Conducteur (Maxwell-Wagner)

Dans cette hypothèse τ fait intervenir la conductibilité σ . A hautes fréquences, les électrons libres ne peuvent pas suivre le champ, les grains se comportent comme des éléments capacitifs purs ; à fréquences moyennes, les grains peuvent être assimilés à une capacité C_ϕ en parallèle avec une résistance R_ϕ , et en série avec une capacité C_λ . Le temps de relaxation calculé à partir du modèle ci-dessus a la valeur :

$$\tau = R_\phi (C_\lambda + C_\phi) \quad (27)$$

et τ est proportionnel à $1/\sigma$,

$$\text{et} \quad \frac{1}{\omega\tau} = \frac{\epsilon' - \epsilon_\infty}{\epsilon''} \quad \text{d'après les équations de}$$

Debye (26).

Les équations de Debye sont valables pour un seul domaine de dispersion avec une valeur unique de temps de relaxation. Dans ce cas la représentation complexe de ϵ dans des axes (ϵ'', ϵ') est un demi-cercle centré sur l'axe des ϵ' . Expérimentalement on observe un arc de cercle centré sous l'axe des ϵ' ce qui correspond à une distribution de temps de relaxation.

Il est intéressant d'établir une relation entre la distribution des temps de relaxation et la distribution des énergies d'activation. En considérant les équations de l'arc de cercle décentré :

$$\epsilon^* - \epsilon_\infty = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{(1 + j\omega\tau)^{1-\alpha}}$$

on peut exprimer le rapport :

$$\frac{\epsilon' - \epsilon_\infty}{\epsilon''} = \frac{(1 + \omega\tau)^{1-\alpha} \cos \pi/2 (1-\alpha)}{(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \pi/2 (1-\alpha)}$$

Dans nos mesures expérimentales, nous mesurons :

$$\frac{\epsilon' - \epsilon_\infty}{\epsilon''} = \frac{\Delta C}{C D}$$

La conductibilité σ est proportionnelle à $1/\omega\tau$ et en considérant les relations précédentes, nous sommes conduit à l'expression :

$$\sigma :: \frac{1}{\omega\tau} = \left(\frac{\Delta C}{CD} \cos \alpha \frac{\pi}{2} - \sin \alpha \frac{\pi}{2} \right)^{1/1-\alpha} \quad (28)$$

D'autre part on trouve plusieurs groupes de temps de relaxation, comme cela a déjà été observé par F.I. VERGUNAS et al. /59/ dans le ZnS électroluminescent, qui seraient reliés aux différents niveaux de pièges dans le grain.

F - RESULTATS

1° ZnS/Cu (Produit 1658)

Ce produit a été particulièrement étudié au point de vue diélectrique à différentes températures (- 193°C, - 143°C et 20°C) par B. LAMBERT /46/.

- A -193°C, il présente un temps de relaxation qui diminue très rapidement quand l'intensité d'excitation augmente. D'après P. KRISPIN et F.I. VERGUNAS /42//43/, c'est un critère de photoconductibilité ; c'est ce que nous avons vérifié et cette photoconductibilité varie à peu près comme la racine carrée de l'excitation (recombinaison bimoléculaire). Ce résultat est confirmé par les mesures faites au cours du déclin.

- Quand le sulfure est excité au voisinage de la température du pic de thermoluminescence, situé à - 143°C, on observe deux domaines de dispersion, l'un à haute fréquence, l'autre à basse fréquence.

De ces deux domaines de photoconductibilité observés, le premier est à fréquence trop haute pour être relié à la thermoluminescence ; le deuxième peut être relié au pic de thermoluminescence car, de plus, les temps de déclin pour la conductibilité et la luminance sont du même ordre de grandeur.

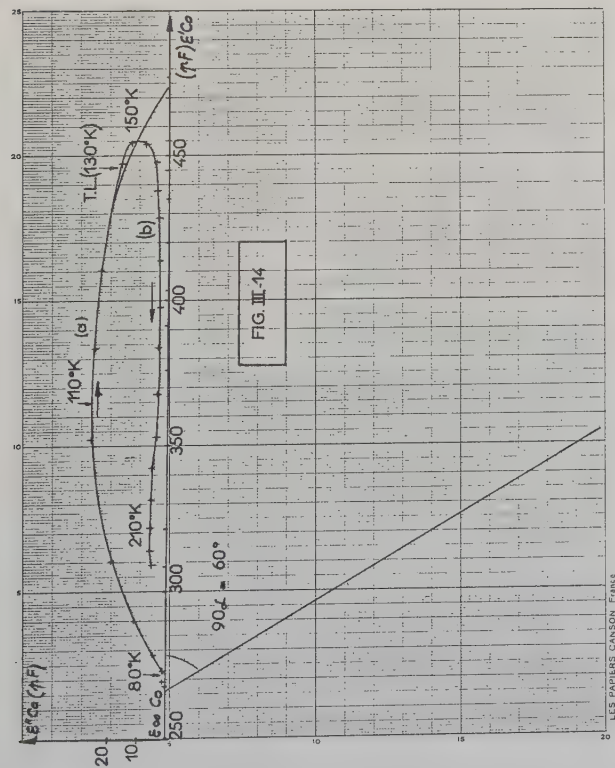


Fig. III - 14 - Diagramme T - Cole, du produit WL 1658

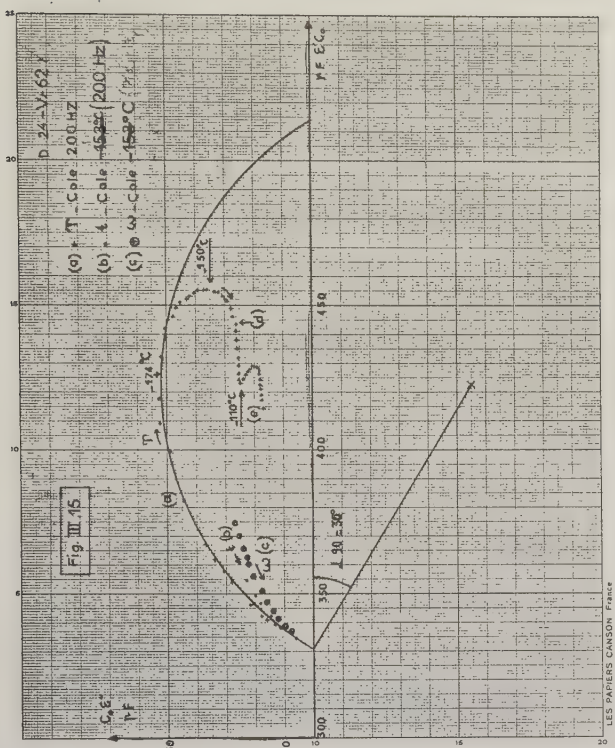


Fig. III - 15 - Diagrammes du produit D 24-V 62
a) T - Cole à 200 Hz
b) t - Cole (pseudo-Cole) à -153°C et 200 Hz
c) ω - Cole (Cole-Cole) à -153°C.

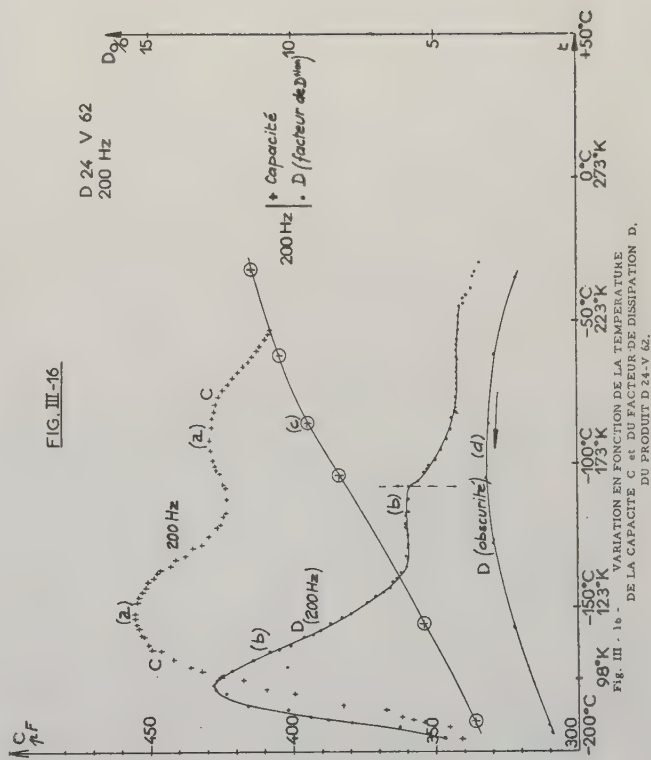


Fig. III - 16 - Variation en fonction de la température de la capacité C et du facteur de dissipation D, du produit D 24-V 62.

L'étude de la conductibilité a été couplée avec celle de la thermoluminescence en collaboration avec B. LAMBERT /44//45/. Nous avons mesuré les constantes diélectriques réelle et imaginaire, ϵ' et ϵ'' . En fonction de la température, ϵ'' passe par un maximum vers -160°C (fig. III-13) et après un minimum passe par un deuxième maximum (-60°C). ϵ' passe par un maximum vers -125°C qui correspond au minimum de ϵ'' . La représentation de ces deux paramètres dans le plan complexe (fig. III-14) est une courbe présentant deux parties différentes : l'une (de -193°C à -123°C) s'interprète par la diminution du temps de relaxation τ , l'autre (de -123°C à -60°C), caractérisée par la réduction du deuxième maximum (à -60°C) de ϵ'' , s'interprète par la diminution de la capacité statique présentée. Cette diminution peut être interprétée par une variation de la densité de charge d'espace qui a une influence sur une capacité de barrière.

2° ZnS/Cu, à plusieurs niveaux de pièges (Produit D-24 - V-62)

Etant donné les caractéristiques de ce produit, où nous avons des niveaux de pièges différents reliés respectivement aux émissions bleue et verte, il nous a semblé intéressant d'étudier ce phénomène en conductibilité, afin de préciser le mécanisme de recombinaison.

Nous avons utilisé le même pont d'impédance que pour l'étude précédente ; les mesures ont été faites à différentes fréquences, entre 200 Hz et 100 kHz, et la tension appliquée a toujours été inférieure à 7 volts.

Nous donnons, figure III-15, le diagramme dit de "Cole-Cole", où on représente dans des axes (ϵ' , ϵ'') la constante diélectrique complexe ϵ , avec comme paramètre la fréquence, la température étant fixée (azote liquide) et l'échantillon étant irradié en UV (3 650 Å).

Sur cette même figure III-15, on a également représenté ϵ^* dans les axes ϵ' et ϵ'' . Mais la fréquence (200 Hz) et la température étaient maintenues fixes, le paramètre choisi est le temps de déclin à partir de la cessation de l'irradiation. On observe que cette courbe est en arc de cercle : nous l'appellerons t -Cole. Ce résultat peut être considéré

comme la preuve de l'existence d'une photoconductibilité ; cette dernière diminue au cours du déclin, ce qui correspond à l'augmentation du temps de relaxation observée.

Ce t -Cole, à la température de l'azote liquide, n'est pas lié aux pièges mis en évidence à température plus élevée par la thermoluminescence. En effet cette thermoluminescence s'observe bien, même après un déclin qui ramène la constante diélectrique à sa valeur initiale. Deux autres expériences le confirment :

- Dans une première expérience, nous avons chauffé le produit à $+120^{\circ}\text{C}$, température qui a complètement vidé les pièges à électrons, ensuite nous avons refroidi à la température de l'azote liquide, l'échantillon étant à l'obscurité ; à cette température nous avons mesuré la capacité à différentes fréquences sans obtenir de variation : il n'y a plus aucune dispersion de ϵ ;

- Dans une deuxième expérience, nous avons irradié la cellule à la température de l'azote liquide comme dans une expérience normale de thermoluminescence ; mais nous avons attendu un temps de déclin de 5 heures à la température de l'azote liquide et nous avons fait des mesures de capacité en fonction de la fréquence ; nous avons constaté que la capacité ne varie pas avec la fréquence.

Ces deux types de mesures ayant donné le même résultat de non variation de capacité, nous indiquent qu'au commencement de la thermoluminescence il n'existe pas d'effet photodiélectrique, dû aux électrons piégés, lorsque l'effet photoconducteur a disparu.

Après le déclin de l'effet photoconducteur, nous avons chauffé dans les mêmes conditions qu'en thermoluminescence, et nous avons mesuré simultanément la variation de capacité ΔC et du facteur de dissipation D pour les deux pics de thermoluminescence. La capacité présente deux maximums (fig. III-16) qui correspondent aux deux pics de thermoluminescence.

Si nous représentons ϵ^* dans les axes $\epsilon' \epsilon''$, pendant le déclin

nous obtenons (fig. III-15) la courbe b (t-Cole) ; si nous réchauffons dans les mêmes conditions qu'en thermoluminescence, le point représentatif décrit d'abord un arc de cercle (partie a) qui correspond à une diminution du temps de relaxation, où la capacité statique reste constante. Si nous continuons à chauffer nous observons que la capacité statique diminue dans la région de température où le temps de relaxation est minimum (partie d) ; puis il apparaît un troisième domaine (partie e).

Dans un travail déjà publié /47/ nous avons calculé la conductibilité à partir de la formule proposée par H. KALLMANN, B. KRAMER et P. MARK /48/, la densité d'électrons situés dans la bande de conduction est proportionnelle à $\frac{\Delta C}{C_0} \frac{1}{D}$, C_0 étant la capacité mesurée dans l'obscurité et D le facteur de dissipation ; dans les figures III-17 et III-18, la courbe (C) nous donne la variation de σ / ϵ en fonction de la température (σ étant la conductibilité et ϵ la constante diélectrique du sulfure). Nous observons un pic de conductibilité à la même température que le pic de thermoluminescence vert. Pour mieux mettre en évidence la relation existant entre la conductibilité et le pic de thermoluminescence vert, nous avons procédé comme dans l'expérience de thermoluminescence décrite antérieurement (cf. p. 30), et nous avons chauffé jusqu'à la température du maximum bleu, puis nous avons refroidi à l'azote liquide ; cette opération a été faite deux fois, ce qui a été suffisant pour éliminer une grande partie du pic de thermoluminescence bleu. Ensuite nous avons chauffé en mesurant l'émission lumineuse, la variation de capacité et le facteur de dissipation ; nous observons que le pic bleu a bien disparu, mais que le pic vert et la conductibilité n'ont pratiquement pas changé.

Dans ces mesures de conductibilité nous n'avons pas tenu compte de la distribution du temps de relaxation, autrement dit nous avons agi comme si le centre de l'arc $\epsilon' \epsilon''$ était placé sur l'axe ϵ' , ce qui n'est pas le cas (voir fig. III-15).

Ultérieurement, B. LAMBERT et C. MARTI /45/ ont calculé la conductibilité en tenant compte de la distribution du temps de relaxation

qui est caractérisé par l'introduction dans le calcul de la valeur $\alpha \frac{\pi}{2}$ obtenue à partir des diagrammes de Cole et Cole (angle formé entre l'axe des $\mathcal{E}'$ et le rayon passant par l'origine du cercle).

A partir de la formule (28) on a déterminé la conductibilité du produit envisagé. En portant $\log \sigma$ en fonction de $1/T$, on obtient une droite (fig. III-19) dont la pente donne une énergie d'activation de 0,24 eV, valeur qui correspond à celle obtenue en thermoluminescence par la méthode de la montée initiale.

En utilisant le même type de représentation, si on porte la valeur de la conductibilité obtenue à partir de l'ancienne formule $\frac{\Delta C}{C_0 D}$, la courbe $\log \sigma = f(1/T)$ donnait une énergie d'activation de 0,18 eV, nettement inférieure à la valeur obtenue en thermoluminescence.

Si nous considérons ce premier pic de conductibilité (fig. III-17 et III-18), nous observons qu'il se trouve déplacé vers les hautes températures par rapport au pic de thermoluminescence vert.

W. HOOGENSTRAATEN /49/, B. KRAMER et H. KALLMANN /50/ interprèteraient ce résultat par le fait que l'intensité lumineuse est fonction du produit du nombre d'électrons dans la bande de conduction par le nombre de centres ionisés qui décroît avec la température, tandis que la conductibilité dépend seulement du nombre d'électrons libres.

La conductibilité correspondant au pic de thermoluminescence à températures plus élevées, (fig. III-17 et III-18) calculées à partir de $\sigma \sim \frac{\Delta C}{C_0 D}$ donne un maximum à une température inférieure à celle du pic de thermoluminescence, ce qui est en contradiction avec ce que nous avons dit plus haut. W. HOOGENSTRAATEN suggère une explication en tenant compte de la décroissance de la mobilité des électrons quand la température augmente ; cette explication nous semble très peu probable. C'est le fait que dans ce domaine de température la capacité statique varie fortement qui trouble des résultats obtenus trop brutalement (qu'il y ait ou non prise en compte de la dispersion des temps de relaxation).

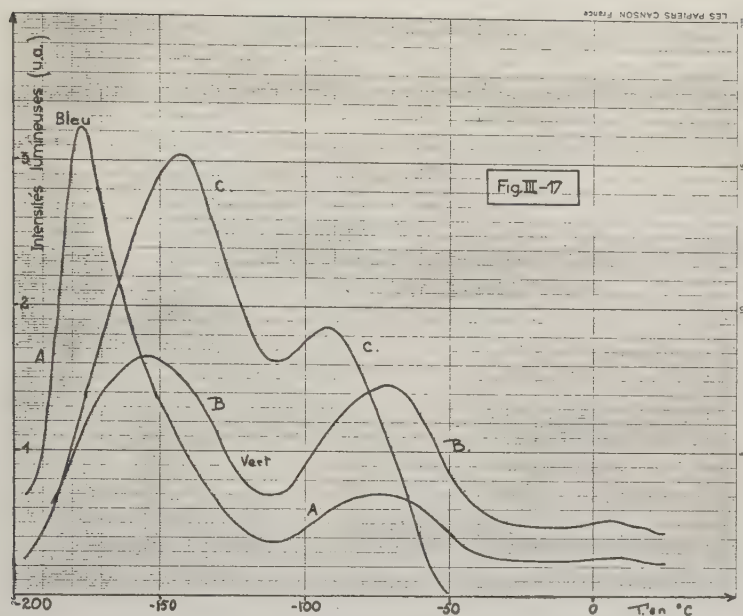


Fig. III - 17 - COURBES DE THERMOLUMINESCENCE DU PRODUIT D 24-V 62,
FAITES APRES UN TEMPS DE DECLIN DE 10 mn, à - 195°C :
Courbe A : Thermoluminescence bleue
Courbe B : Thermoluminescence verte
Courbe C : Variation de σ/ϵ .

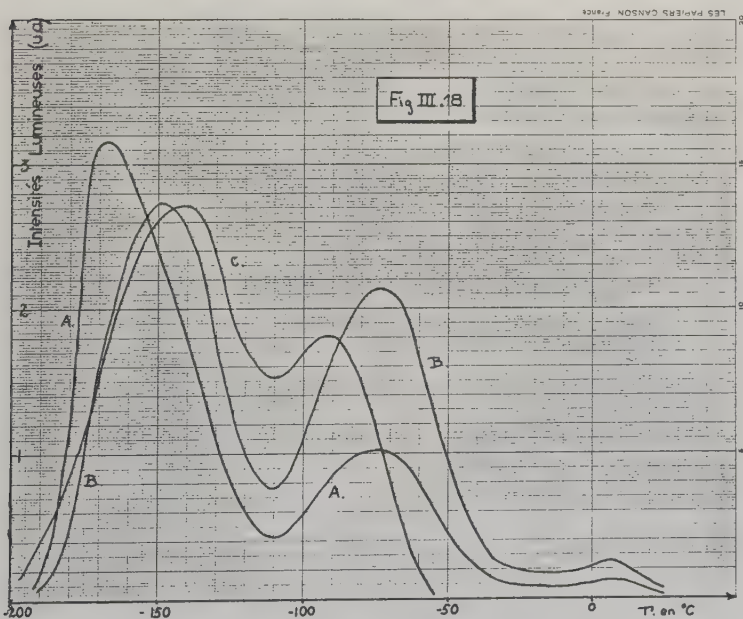


Fig. III - 18 - COURBES DE THERMOLUMINESCENCE DU PRODUIT D 24-V 62,
FAITES APRES UN TEMPS DE DECLIN DE 2 h 45, à - 195°C :
Courbe A : Thermoluminescence bleue
Courbe B : Thermoluminescence verte
Courbe C : Variation de σ/ϵ .

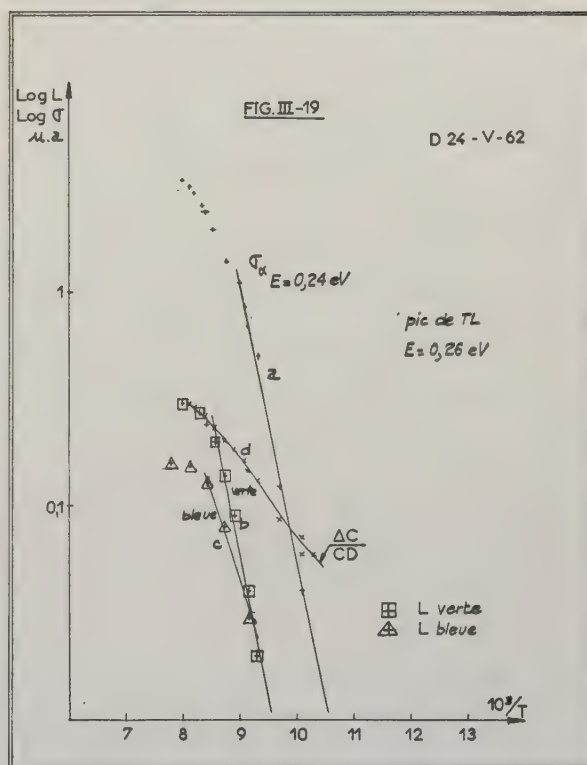


Fig. III - 19 - VARIATION EN FONCTION DE L'INVERSE DE LA TEMPERATURE
DU LOGARITHME DE LA CONDUCTIVITE,
POUR LE PRODUIT D 24-V 62.

3° Discussion des résultats du ZnS/Cu, à plusieurs niveaux de pièges (D-24 - V-62)

Comme nous l'avons signalé plus haut nous nous trouvons en présence de deux types de pièges différents, à 0,21 eV et 0,26 eV, dont l'émission comme la conductibilité sont différentes et dépendent de la préparation, car ils apparaissent seulement dans la calcination à 1 150°C.

Le fait que nous ne trouvions pas de conductibilité dans la libération des électrons piégés qui donnent une émission bleue, alors que d'autres niveaux plus profonds donnant une émission verte accompagnent la conductibilité, peut s'interpréter par deux mécanisme différents :

a) Nous pouvons tout d'abord considérer que tous les pièges sont liés à la bande de conduction, c'est-à-dire que les électrons en se libérant resteront un temps plus ou moins court dans la bande de conduction ; mais étant donné que la section efficace de capture des électrons est plus importante pour les centres bleus /51/ que pour les centres verts, tous les électrons qui se libèrent des pièges seront capturés rapidement pour les centres bleus et ils ne participeront pas au processus de conductibilité.

Quand la température augmente, le centre bleu se remplit d'électrons, provenant du niveau à 0,21 eV, donc sa section efficace décroît pour devenir égale ou inférieure à celle des centres verts. Ainsi dans la figure III-16, nous observons que pour le maximum de thermoluminescence bleue, il y a déjà une certaine thermoluminescence à émission verte, non négligeable. Nous observons aussi déjà la présence d'une certaine conductibilité ; c'est que la diminution du nombre de centres bleus permet aux électrons de rester un temps plus grand dans la bande de conduction. L'apport de nouveaux électrons, libérés eux du niveau de pièges à 0,26 eV, donne une émission prédominante verte.

Mais le fait que nous trouvions des niveaux de pièges à 0,4 eV, 0,46 eV et à 0,63 eV, et que les électrons libérés de ces pièges

se recombinent en donnant une émission verte et bleue (la première étant prédominante mais la deuxième n'étant pas négligeable), et d'autre part le fait que la proportion des centres bleus vides entre - 175°C et - 150°C n'a pas changée de plusieurs ordres de grandeur, s'opposent à ce mécanisme.

b) Un second mécanisme nous semble plus valable : le piège à 0,21 eV est en interaction directe avec le centre luminogène bleu ; ses électrons en se libérant passeront directement au centre luminogène vide (ou à son état excité), en passant à travers une barrière de potentiel de 0,21 eV, sans passer par la bande de conduction. D'autres niveaux de pièges plus profonds sans interaction avec aucun centre se libèrent eux, en passant par la bande de conduction, donnant les émissions vertes et bleues.

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'ELECTROLUMINESCENCE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE - ONDES DE LUMINANCE

INTRODUCTION

Nous étudions et comparons ici les résultats obtenus en électroluminescence en fonction de la température suivant que la cellule a été au préalable soumise ou non à une irradiation UV à basses températures. Dans le premier cas, les pièges sont remplis à saturation, dans le second ils sont vides. Les différences obtenues dans le domaine des basses températures (en dessous de $- 50^{\circ}\text{C}$) nous montrent l'importance des électrons piégés en électroluminescence. Cette étude sera complétée dans la dernière partie de ce chapitre par celle des ondes de luminance qui se manifestent très différemment dans les deux cas. Ces mesures ont été faites dans des ZnS/Cu et des ZnS/Cu, Mn. Le comportement est très différent selon que l'activateur est du cuivre ou du manganèse. Des mesures systématiques ont été effectuées sur un grand nombre de produits dont nous ne présentons que quelques uns.

A - VARIATION DE L'ELECTROLUMINESCENCE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

I - Rappel des études précédentes

J. MATTLER /1/ a étudié la variation de l'électroluminescence en fonction de la température avec le type de cellule que nous avons ensuite employé. Il a observé l'extinction thermique aux hautes températures comme pour la photoluminescence. Il a étudié des sulfures avec différentes bandes d'émission dont les comportements diffèrent aux basses températures : ainsi, dans le cas des émissions bleue et verte, dues au cuivre, lorsque la température décroît, l'électroluminescence augmente. Dans le cas des deux activateurs Cu et Mn, il y a une superposition des phénomènes. Il a constaté une différence suivant que le produit a été calciné à 900°C ou à 1 200°C.

La variation de l'électroluminescence en fonction de la température a été étudiée aussi par H. GOBRECHT, D. HAHN et al. /53//54/. Ceux-ci ont trouvé que l'électroluminescence du phosphore était plus grande au chauffage, qu'au refroidissement ; les courbes d'électroluminescence ont une allure de courbe de thermoluminescence, qu'ils ont appelé thermo-électroluminescence ; ils interprètent ses maximums par une activation thermique qui emmène des électrons piégés dans la bande de conduction et par l'action du champ électrique qui produit une multiplication par chocs.

P.D. JOHNSON et coll. /55/ ont étudié aussi l'action de la température en électroluminescence à différentes fréquences ; ils obtiennent des minimums à des températures situées à quelques degrés au-dessus du maximum de thermoluminescence : ces minimums se déplaçant vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente. Ils admettent que le champ électrique remplit les pièges aux basses températures, et à températures plus élevées il peut libérer les électrons piégés et les amener dans des régions du cristal à champ élevé.

C. H. HAAKE /56/, dans son étude de l'électroluminescence en fonction de la température et de la fréquence, a obtenu des résultats semblables à ceux de P. D. JOHNSON et coll. ; il attribue au champ un rôle important dans le vidage des pièges.

V. A. RYZHKOV et B. T. FEDYUSHIN /57/ étudient la variation en fonction de la température des paramètres a et b de la loi de l'électroluminescence ; leurs résultats sont analogues à ceux obtenus auparavant par P. ZALM /17/, mais la valeur de " a " en fonction de la température diffère chez les deux auteurs : P. ZALM trouve qu'il varie très peu avec la température, alors que V. A. RYZHKOV trouve qu'il change d'un ordre de grandeur ; ils concluent qu'il y a libération d'électrons piégés par le champ électrique et non par une action thermique.

G. F. NEUMARK /58/ a étudié l'électroluminescence "stimulée thermiquement", c'est-à-dire la (TL + EL). Elle trouve que pour les monocristaux de ZnS/Cu, la thermoluminescence faite avec application d'un champ électrique continu, est notablement renforcée par rapport à la somme des intensités de thermoluminescence et électroluminescence faites séparément. Elle interprète ces résultats en supposant que les électrons libérés des pièges sont accélérés par le champ électrique, ionisent les centres luminogènes par collision et augmentent le rendement de l'électroluminescence. Ultérieurement A. WRZESINSKA et coll. /104/ ont étudié l'électroluminescence en fonction de la température ainsi que la (TL + EL), mais à des tensions alternatives et des fréquences plus élevées que les nôtres : la (TL + EL) est simplement la somme de l'électroluminescence et de la thermoluminescence.

Nos résultats /95/ sont en contradiction avec ceux de G. F. NEUMARK, car à la température de libération des électrons des pièges, l'électroluminescence n'a pas été renforcée (ou très faiblement) en comparaison avec d'autres domaines de températures. D'un autre côté, elle ne trouve pas la région d'extinction de l'électroluminescence que nous avons signalée.

II - Méthodes expérimentales

1° Pour l'étude de l'électroluminescence en fonction de la température nous avons procédé de la façon suivante :

- Refroidissement de la cellule à la température de l'azote liquide dans l'obscurité ;

- Chauffage de la cellule avec application du champ électrique, à la même vitesse que celle utilisée en thermoluminescence ($4^{\circ}\text{C}/\text{mn}$) ;

- L'émission lumineuse obtenue en utilisant différents filtres est enregistrée à l'aide d'une table traçante qui indique en ordonnée les intensités lumineuses et en abscisse les températures. Des courbes tracées avec des vitesses de chauffe moins grandes, ou point par point, ou en refroidissant, donnent les mêmes résultats.

2° Pour l'étude de la (TL + EL), nous avons opéré comme suit :

- Refroidissement de la cellule comme pour l'électroluminescence ;

- Irradiation UV à $3\ 650\ \text{\AA}$ pendant 20 minutes (même durée qu'en thermoluminescence) après un temps d'obscurité analogue à celui de la thermoluminescence ; puis chauffage comme en thermoluminescence. Pendant le réchauffement, le champ électrique est supprimé par intervalles. Nous mesurons ainsi : d'une part la (TL + EL), d'autre part la TL seule (quand nous n'appliquons pas le champ électrique).

La thermoluminescence que nous observons s'avère identique à celle obtenue dans les expériences normales de thermoluminescence.

3° Pour l'étude des ondes de luminance, nous utilisons un oscilloscope à deux voies dont l'une reçoit le signal d'un photomultiplicateur et l'autre la tension appliquée à la cellule.

Face à la cellule sont placés deux photomultiplicateurs : l'un,

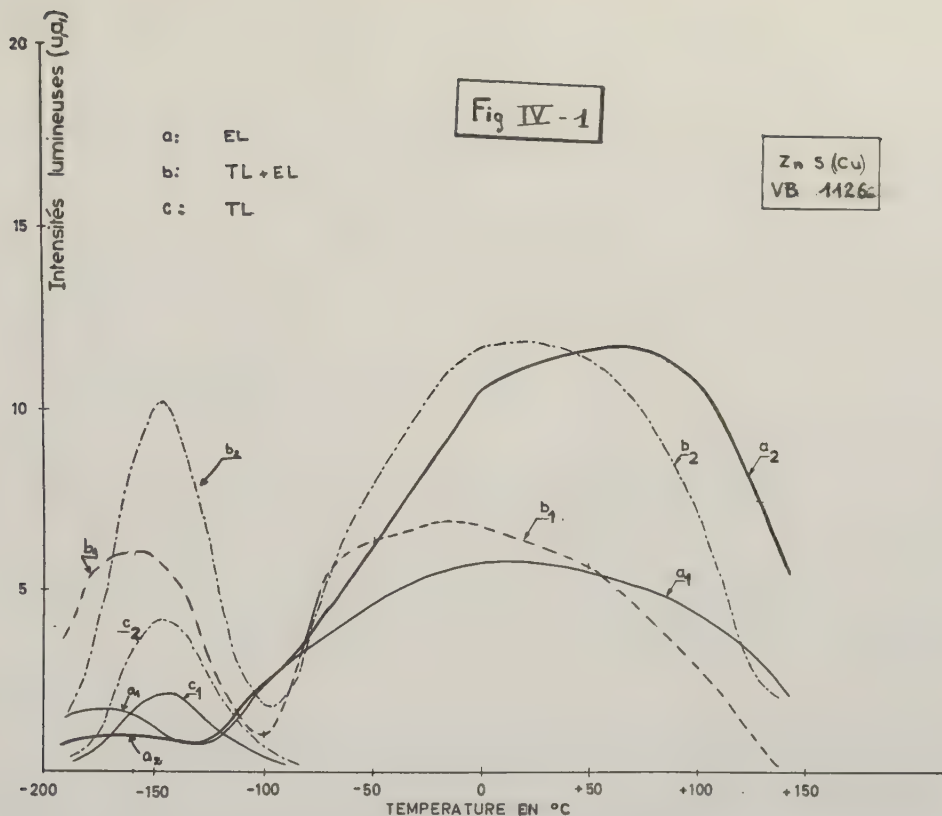


Fig. IV - 1 - VARIATION DE LA LUMINESCENCE DU PRODUIT VB 1126, EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Fréquence du champ appliqué : 50 Hz (Courbes a et b)

Courbe a : EL (a₁ : émission bleue, a₂ : émission verte)

Courbe b : TL + EL (b₁ : émission bleue, b₂ : émission verte)

Courbe c : TL (c₁ : émission bleue, c₂ : émission verte)

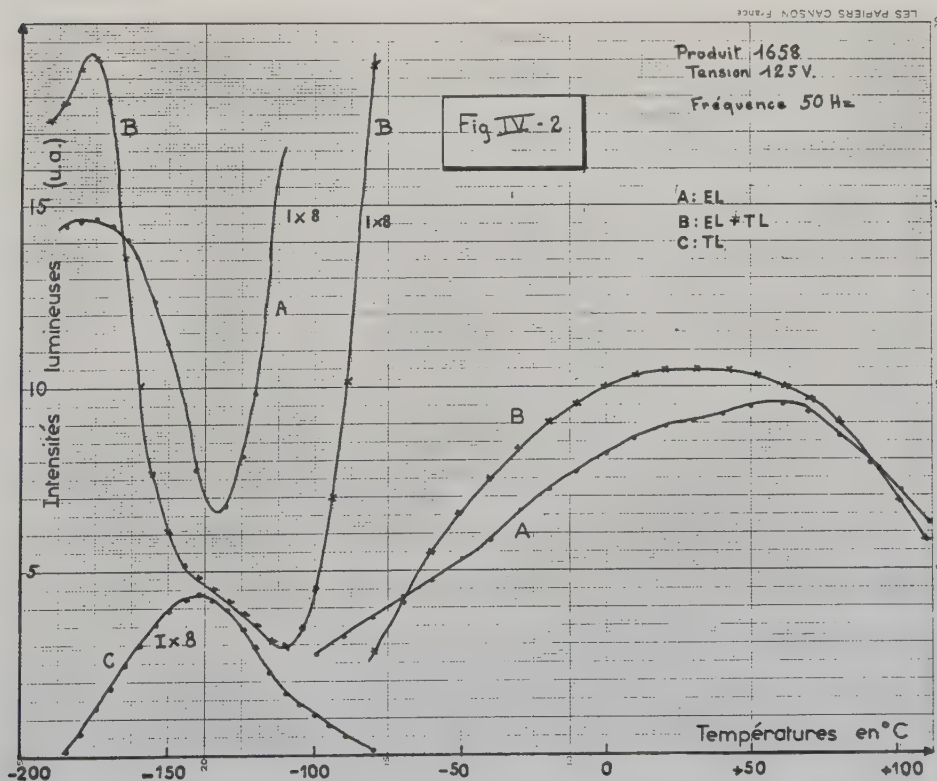


Fig. IV - 2 -

VARIATION DE LA LUMINESCENCE DU PRODUIT WL 1658, EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, EN LUMIERE TOTALE.

Courbe A : EL ; Courbe B : TL + EL ; Courbe C : TL

Fréquence du champ appliqué : 50 Hz (courbes A et B)

déjà mentionné, pour observer les ondes de luminance, l'autre, pour suivre la variation de l'intensité lumineuse moyenne en fonction de la température. Ils nous permettent d'établir une correspondance entre la variation d'intensité lumineuse moyenne et les ondes de luminance.

III - Résultats expérimentaux

1° ZnS/Cu (Produit WL 1658 - VB 1126)

Nous avons étudié deux produits dont un seulement en détail : le produit 1658, qui possède un seul niveau de pièges à -138°C (0,29 eV).

Sur la figure IV-2, nous présentons les résultats obtenus en lumière totale.

Dans le domaine des basses températures, la sensibilité a été multipliée par un facteur 8 pour mettre mieux en évidence les variations d'intensité lumineuse. La courbe de thermoluminescence de la figure est obtenue par les mesures avec suppression du champ électrique dans l'expérience de (TL + EL).

L'électroluminescence passe par un minimum à une température (-130°C) très proche de celle du maximum de la thermoluminescence. Puis l'intensité lumineuse croît régulièrement avec la température jusqu'à un maximum, à une température supérieure à l'ambiante ; enfin il y a l'extinction thermique pour des plus hautes températures.

Dans la (TL + EL), pour des températures inférieures à -165°C , l'émission lumineuse est renforcée par rapport à celle de l'électroluminescence seule. Entre -160°C et -75°C elle est éteinte. Cette extinction par rapport à l'électroluminescence ne s'observe que pour des faibles tensions : dans la région d'extinction le coefficient b est nettement plus grand. La figure IV-2 montre que cette intensité est minimum au voisinage du pic de thermoluminescence. Quand une grande partie des électrons piégés a été libérée thermiquement, l'intensité lumineuse croît rapidement. L'intensité de la lumière émise pour des températures supérieures à -70°C est plus importante qu'en électroluminescence, mais

pour des températures qui correspondent à l'extinction thermique les deux valeurs se confondent.

Nous avons étudié ce même produit en séparant les bandes spectrales avec des filtres bleus et verts. L'allure des courbes est la même que celle obtenue en émission globale, les émissions bleue et verte présentent une zone de renforcement et une zone d'extinction avant et après le pic de thermoluminescence, mais ces effets sont beaucoup plus importants pour l'émission bleue que pour la verte.

Nous avons étudié ce produit à différentes fréquences (50 Hz, 100 Hz, 200 Hz, 400 Hz) ; l'allure des courbes est la même pour toutes ces fréquences ; en électroluminescence on observe un très léger déplacement du minimum, de l'ordre de 10°C , vers les hautes températures quand la fréquence augmente, mais ce déplacement ne se manifeste pas pour la courbe de (TL + EL).

Comme le produit précédent, le sulfure 1126 présente également deux bandes d'émission ; la bande bleue est plus renforcée en (TL + EL) que la bande verte (fig. IV-1).

Nous avons étudié d'autres produits avec plusieurs niveaux de pièges. Les résultats sont moins clairs que ceux obtenus avec une seule profondeur de piège du fait que les niveaux de pièges moins profonds se trouvent masqués par ceux des pièges plus profonds.

Parmi les divers produits étudiés nous ne présentons que les résultats relatifs au sulfure D-24 - V-62.

La courbe de thermoluminescence (fig. III-10) de ce produit montre deux niveaux de pièges peu profonds : (0,21 et 0,26 eV), et d'autres niveaux plus profonds : (0,40 eV, 0,46 eV et 0,63 eV).

L'électroluminescence (fig. IV-3) présente aux basses températures un minimum.

Dans l'action combinée de la (TL + EL), l'émission bleue est renforcée pour les températures inférieures et supérieures au maximum de thermoluminescence.

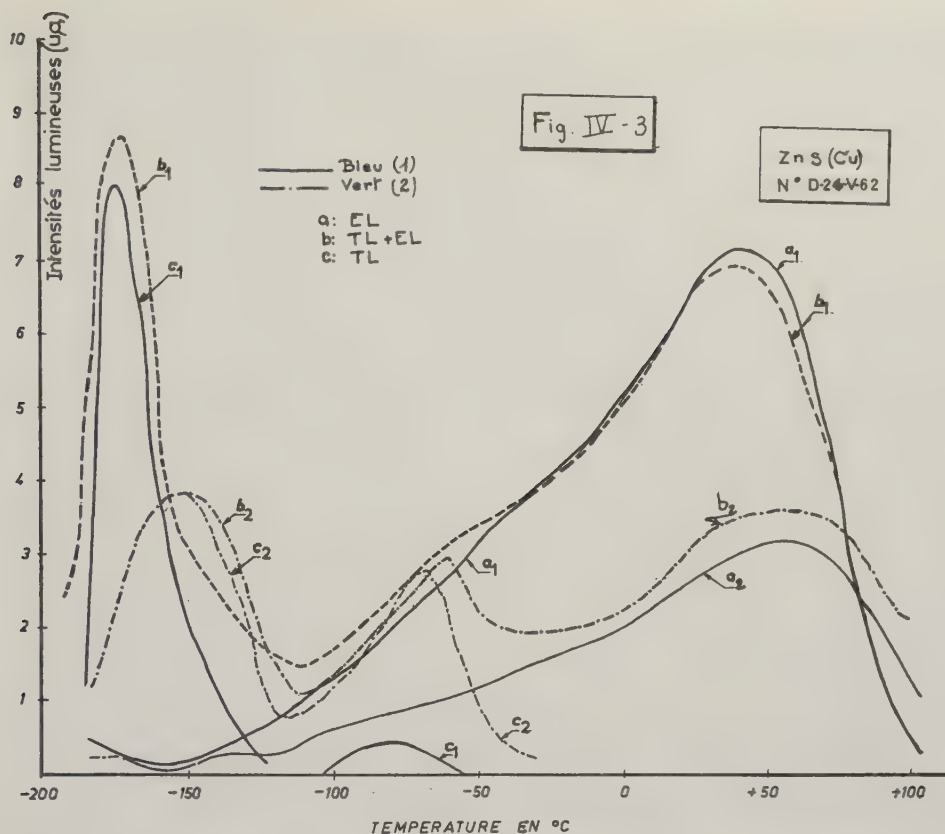


Fig. IV - 3 - VARIATION DE LA LUMINESCENCE DU PRODUIT D 24-V 62, EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Courbe a : EL (a₁ : émission bleue, a₂ : émission verte)
 Courbe b : TL + EL (b₁ : émission bleue, b₂ : émission verte)
 Courbe c : TL (c₁ : émission bleue, c₂ : émission verte)
 Fréquence du champ appliqué : 50 Hz (Courbes a et b)

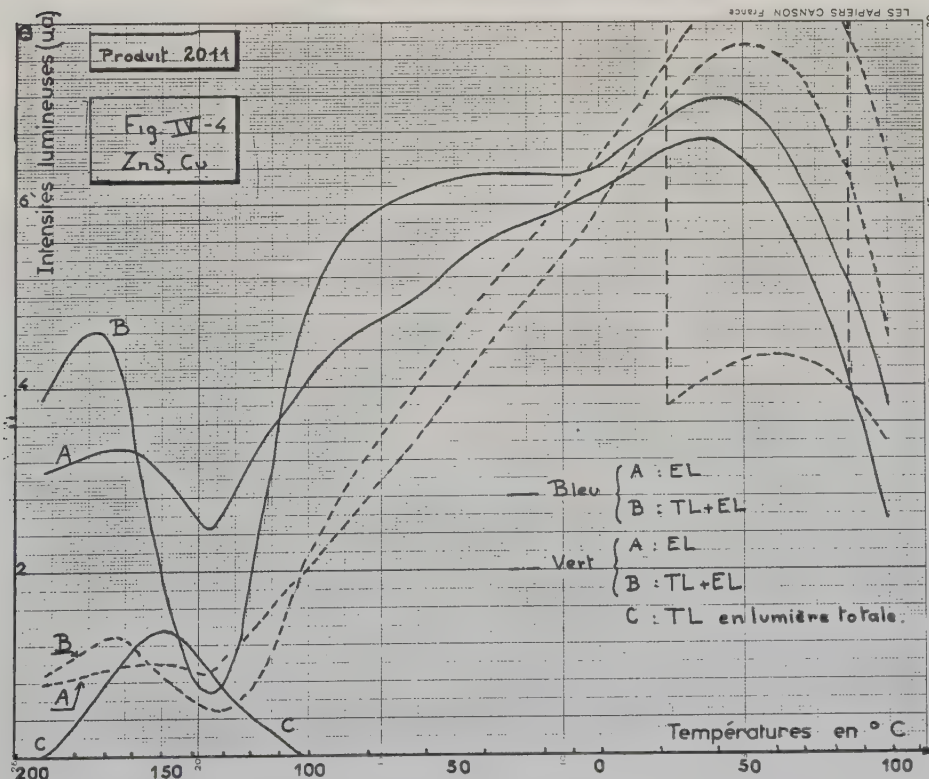


Fig. IV - 4 - VARIATION DE L'INTENSITE LUMINEUSE DU PRODUIT 2011, EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Courbe A : EL ; Courbe B : TL + EL ; Courbe C : TL
 Emission bleue : — ; Emission verte : - - -

Courbes A et B : Fréquence du champ appliqué : 50 Hz ; Courbe C : en lumière totale

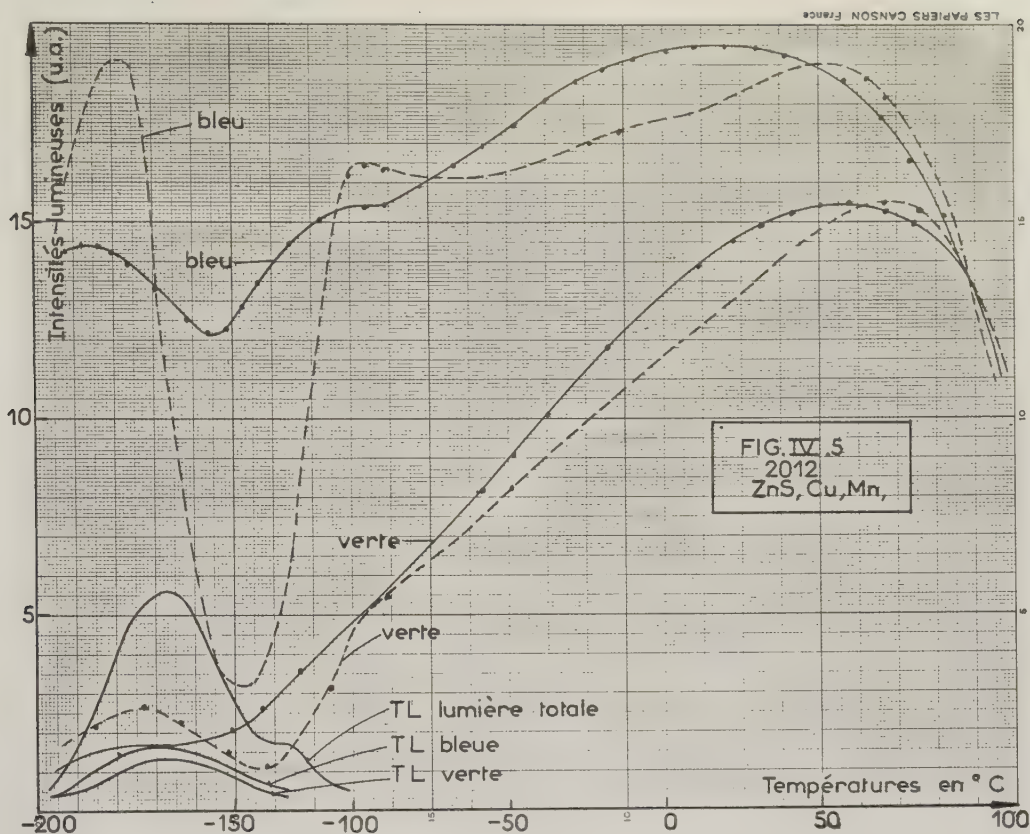


Fig. IV - 5 - VARIATION DE L'INTENSITE LUMINEUSE, DU PRODUIT 2012
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE
EL : — ; TL + EL : - - - -

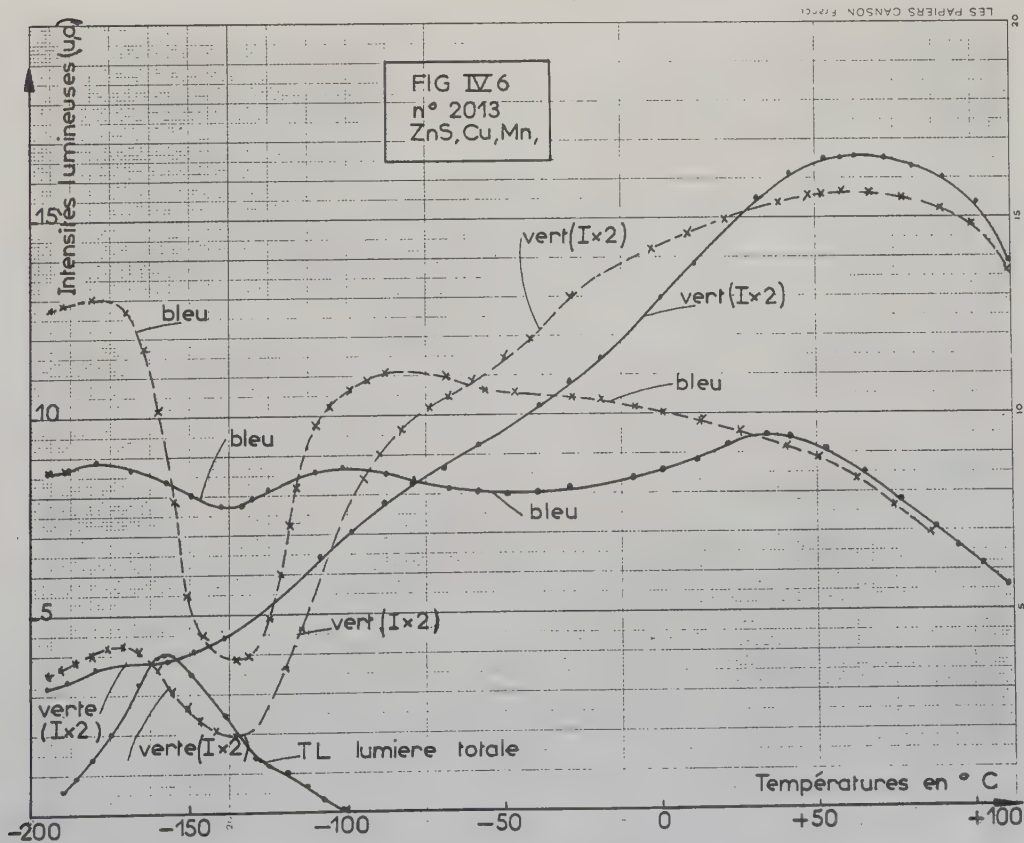


Fig. IV - 6 - VARIATION DE L'INTENSITE LUMINEUSE DU PRODUIT 2013
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, POUR LES EMISSIONS BLEUE ET VERTE
EL : — ; TL + EL : - - - -

2° ZnS/Cu, Mn

Nous avons déjà présenté dans le deuxième chapitre ces deux séries de produits : l'une calcinée à 950°C (cubique), l'autre à 1 150°C (hexagonale). Dans chaque série, seule la concentration en manganèse varie.

Nous avons étudié un grand nombre de ces produits en (TL + EL), puis en EL, en fonction de la température ; nous ne présentons ici que les résultats obtenus avec quelques uns de ces produits. Les émissions lumineuses dépendent de la concentration en manganèse : pour de faibles concentrations en manganèse les émissions bleue et verte sont prédominantes ; pour des concentrations plus importantes, l'émission jaune l'emporte. Ce qui nous amène à distinguer le cas des faibles et des fortes concentrations en manganèse. (*)

a) Structure cubique

- 1er cas - Faible concentration en manganèse (produits 2011 - 2012 - 2013) :

Les résultats les plus importants se trouvent résumés le tableau ci-après, donnant les températures des extremums des courbes expérimentales.

(*) Note : Nous ne présentons ici que les résultats obtenus avec des cellules au mica car dans ce cas l'émission de thermoluminescence est du même ordre de grandeur que celle de l'électroluminescence.

Produits	Electro-luminescence	Thermo-luminescence (*)	TL + EL	Figures de Référence
	Max : min	pics : vert et bleu : pic jaune	Max : min	
2011	- 160° : - 135°	- 150° : inexistant	- 170° : - 135°	IV - 4
2012	- 183° : - 144°	- 150° : - 164°	- 172° : - 135°	IV - 5
2013	- 175° : - 135°	- 160° : - 168°	- 175° : - 135°	IV - 6

(*) Ces valeurs ont été relevées des courbes de thermoluminescence du chapitre III. Les températures sont indiquées en °C.

Notons en outre que pour les trois produits, il existe aux basses températures (inférieures au pic de thermoluminescence) un renforcement en (TL + EL) (renforcement par rapport à l'électroluminescence) ; au contraire, pour des températures supérieures à ce pic, il y a extinction.

Aux températures supérieures au minimum, la (TL + EL) augmente très rapidement et donne lieu à une nouvelle zone de renforcement.

Au-dessus de + 50°C environ, les deux émissions EL et (TL + EL) sont confondues.

- 2e cas - Forte concentration en manganèse (produit 2018) :

L'émission jaune était la plus importante, c'est la seule que nous présentons ici ; les émissions bleue et verte, beaucoup plus faibles (environ 5 fois) ont un comportement analogue à celles des produits étudiés précédemment.

Nous avons étudié ce produit en (TL + EL), puis en EL, en fonction de la température, à différentes fréquences : 50 Hz, 100 Hz,

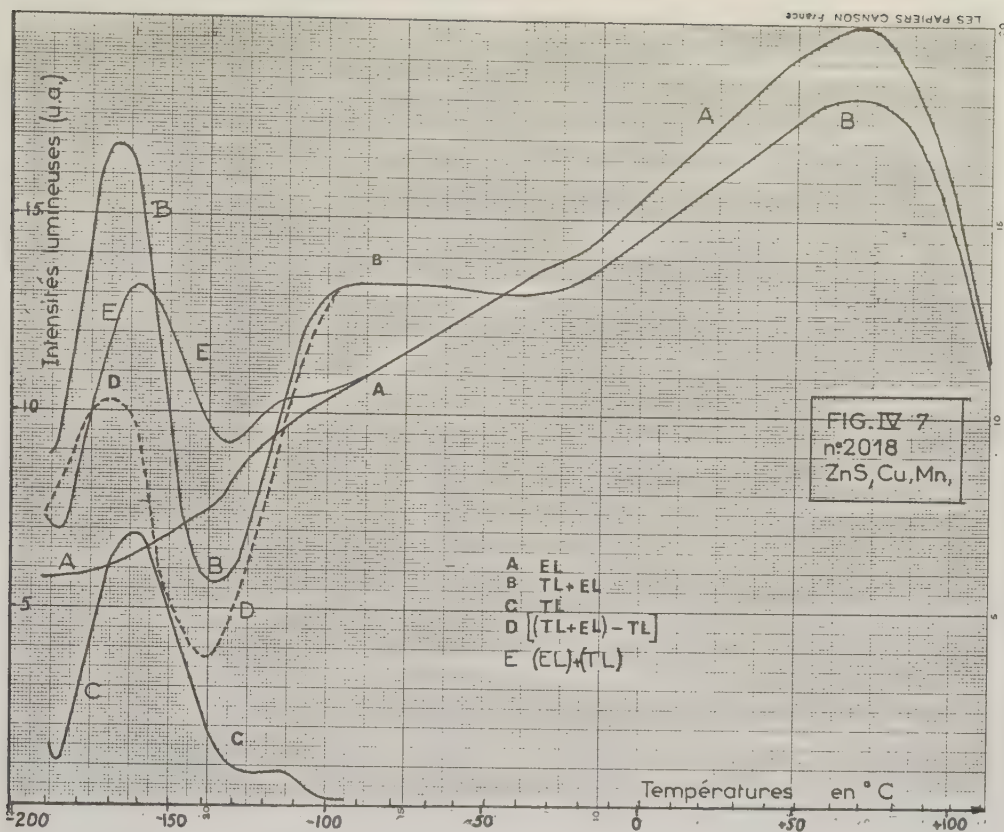


Fig. IV - 7 -

VARIATION DE L'INTENSITE LUMINEUSE DU PRODUIT 2018
 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, EN LUMIERE TOTALE
 Courbe A : EL ; Courbe B : TL + EL ; Courbe C : TL
 Courbe D : $(TL + EL) - TL$; Courbe E : $(EL) * (TL)$

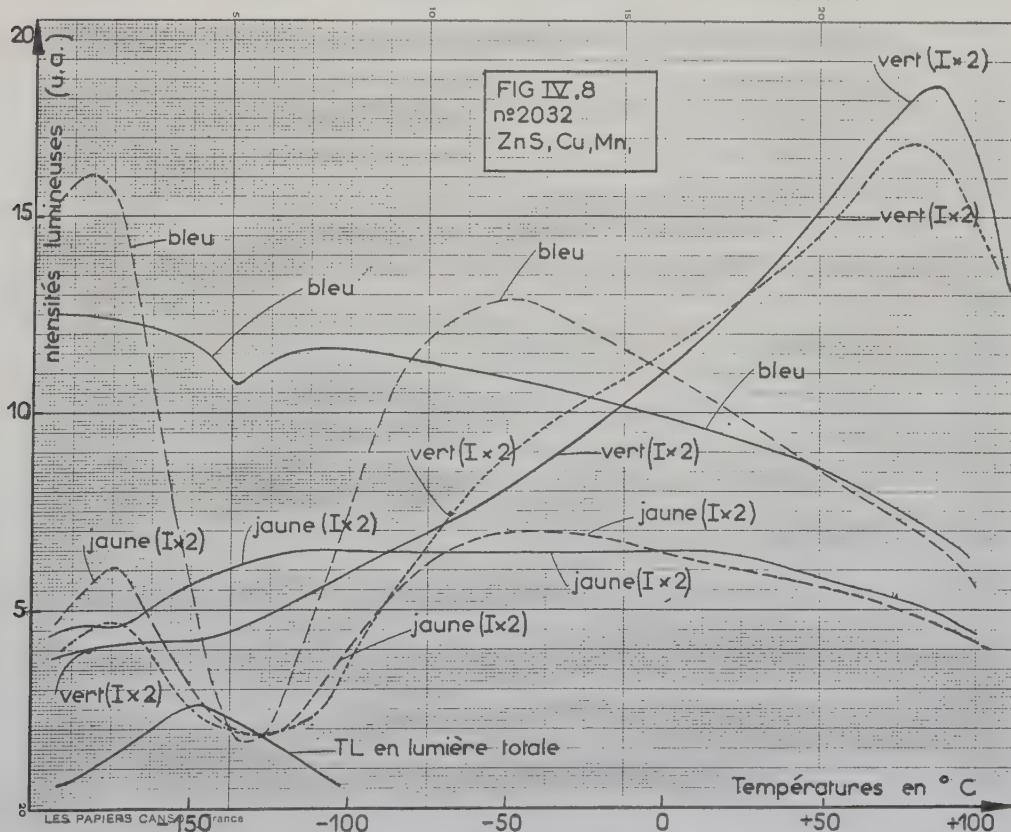


Fig. IV - 8 -

VARIATION DE L'INTENSITE LUMINEUSE DU PRODUIT 2032
 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, POUR LES EMISSIONS BLEUE, VERTE ET JAUNE
 EL : — ; TL + EL : - - - -

200 Hz, 400 Hz, 800 Hz, 1 600 Hz. Pour toutes ces fréquences, le maximum de la (TL + EL) ne se déplace pas, par contre le minimum se déplace légèrement vers les hautes températures ($\approx 10^{\circ}\text{C}$).

Sur la figure IV-7, nous présentons les résultats obtenus pour une fréquence de 50 Hz.

Les courbes ci-après représentent les variations de l'intensité lumineuse en fonction de la température, respectivement pour :

A : l'électroluminescence ;

B : l'électroluminescence avec irradiation préalable ;

C : la thermoluminescence (*).

Les résultats obtenus en EL et (TL + EL) sont analogues à ceux des autres produits ; pour les températures inférieures au pic de thermoluminescence, l'électroluminescence est renforcée alors que pour les températures supérieures, elle est éteinte.

Sur la courbe D on a soustrait (TL + EL) - (TL). On voit ainsi l'importance de ce renforcement et de cette extinction. Si on additionne (EL) + (TL) (courbe E), on voit que la (TL + EL) (courbe B) est plus importante que si on additionne les deux phénomènes pris séparément, car les électrons dépiégés thermiquement interviennent directement dans l'électroluminescence en fonction de la température.

b) Structure hexagonale

- 2032 -

Les courbes de la figure IV-8 présentent :

1° La variation de l'électroluminescence en fonction de la température pour les émissions bleue, verte et jaune. L'émission bleue passe par un minimum vers -135°C , température supérieure à

(*) Comme dans les produits précédents, la thermoluminescence obtenue simultanément avec la (TL + EL), c'est-à-dire en supprimant le champ électrique, s'avère la même que celle obtenue dans une expérience normale de thermoluminescence.

celle du maximum de thermoluminescence (-145°C) et décroît avec la température, tandis que les émissions jaune et verte (dont l'intensité a été multipliée par un facteur 2) croissent avec la température ;

2° Pour ces trois émissions, la variation de la (TL + EL) passa par un maximum pour des températures inférieures à celle du pic de thermoluminescence. Ce maximum est suivi d'une chute rapide de la luminescence qui passe par un minimum important pour l'émission bleue. Pour des températures supérieures à la température ambiante, les deux émissions se confondent.

- 2033 - (cf. figure IV-9)

Ce produit, dont la concentration en manganèse est de $5 \cdot 10^{-3}$ atome par molécule de ZnS, donne l'émission jaune du manganèse. L'intensité de la bande bleue est du même ordre de grandeur que celle de la verte ; cette dernière, très faible aux basses températures, devient beaucoup plus importante à la température ambiante.

Pour les trois émissions nous observons en (TL + EL) un maximum de renforcement, puis un minimum, plus importants tous les deux pour les émissions bleue et jaune que pour l'émission verte.

- 2034 -

Ce produit donne une bande bleue, une verte et une jaune.

La figure IV-10 représente la variation de la lumière globale en fonction de la température ; au cours des mesures nous avons appliqué un champ électrique très faible, afin que l'électroluminescence et la thermoluminescence soient du même ordre de grandeur et puissent être comparées. La courbe C représente la thermoluminescence dont le maximum est à -155°C .

La courbe A représente l'électroluminescence .

La courbe B, la (TL + EL).

Nous avons fait la soustraction des intensités lumineuses (TL + EL) - (TL) (courbe D) ; cette différence comparée à

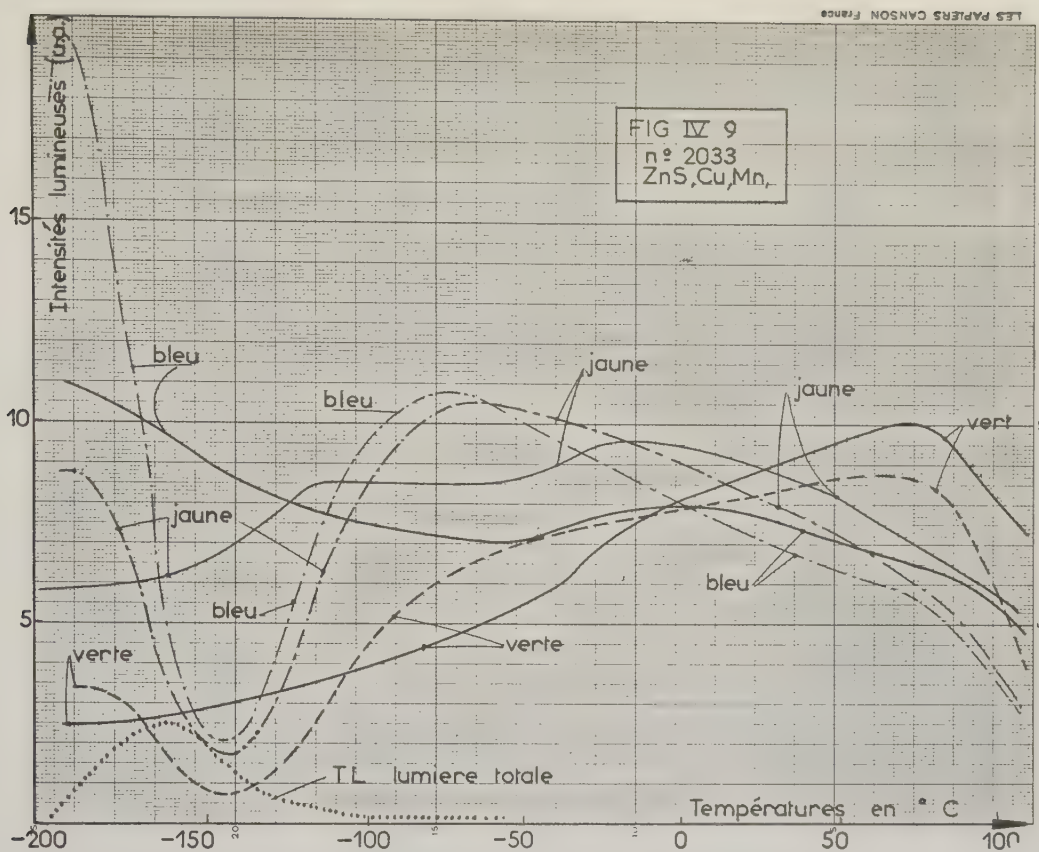


Fig. IV - 9 - VARIATION DE L'INTENSITE LUMINEUSE DU PRODUIT 2033
 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, POUR LES EMISSIONS BLEUE, VERTE ET JAUNE
 EL : ——— ; TL + EL : - - - - -

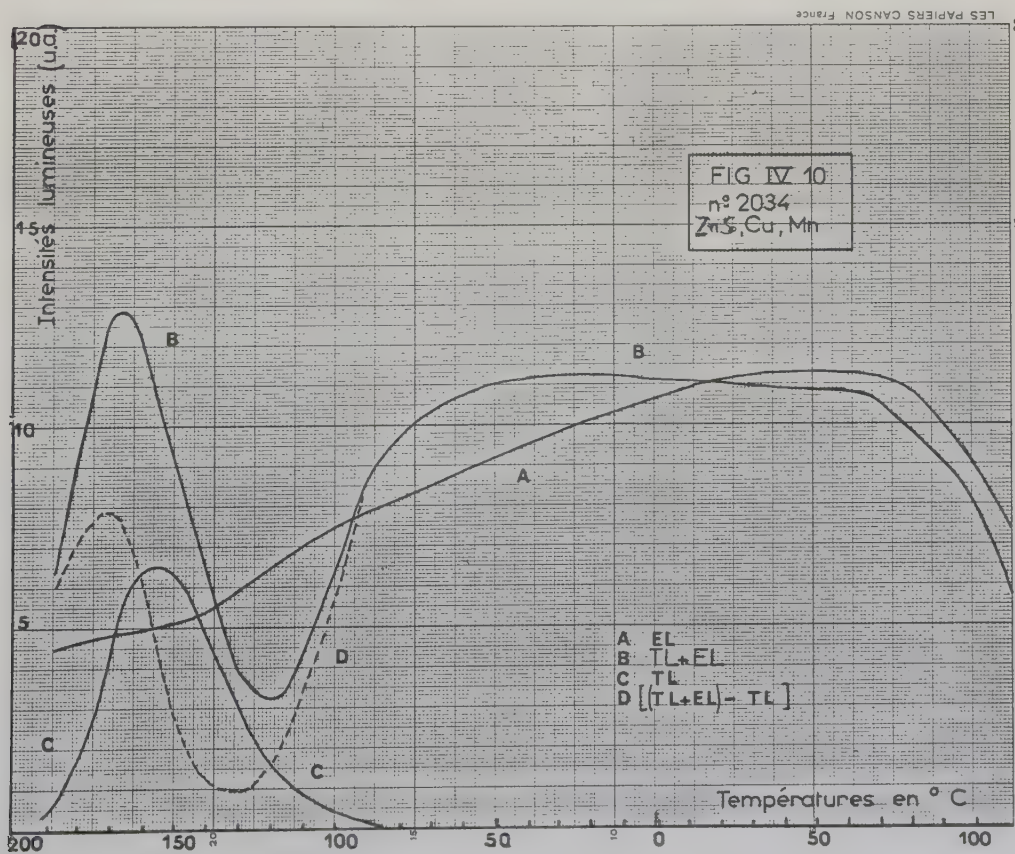


Fig. IV - 10 - VARIATION DE L'INTENSITE LUMINEUSE DU PRODUIT 2034
 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, EN LUMIERE TOTALE
 Courbe A : EL ; Courbe B : TL + EL ; Courbe C : TL
 Courbe D : (TL + EL) - TL

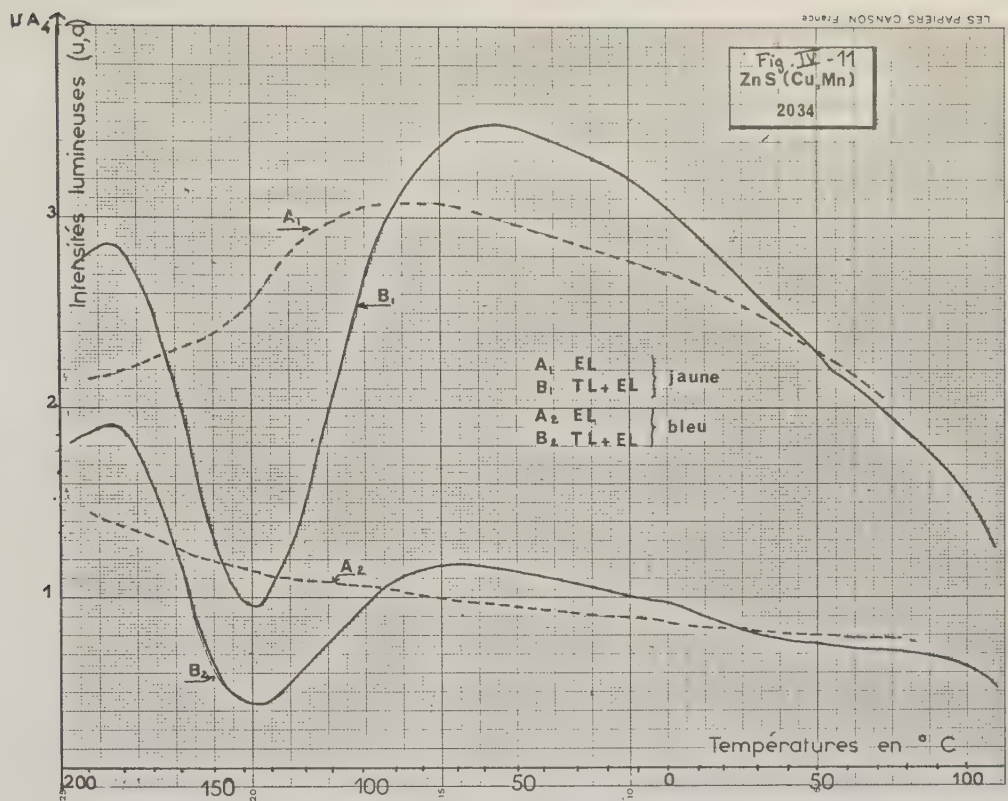


Fig. IV - 11 - VARIATION DE L'INTENSITE LUMINEUSE DU PRODUIT 2034
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, POUR LES EMISSIONS BLEUE ET JAUNE
EL : ---- ; TL + EL : ———

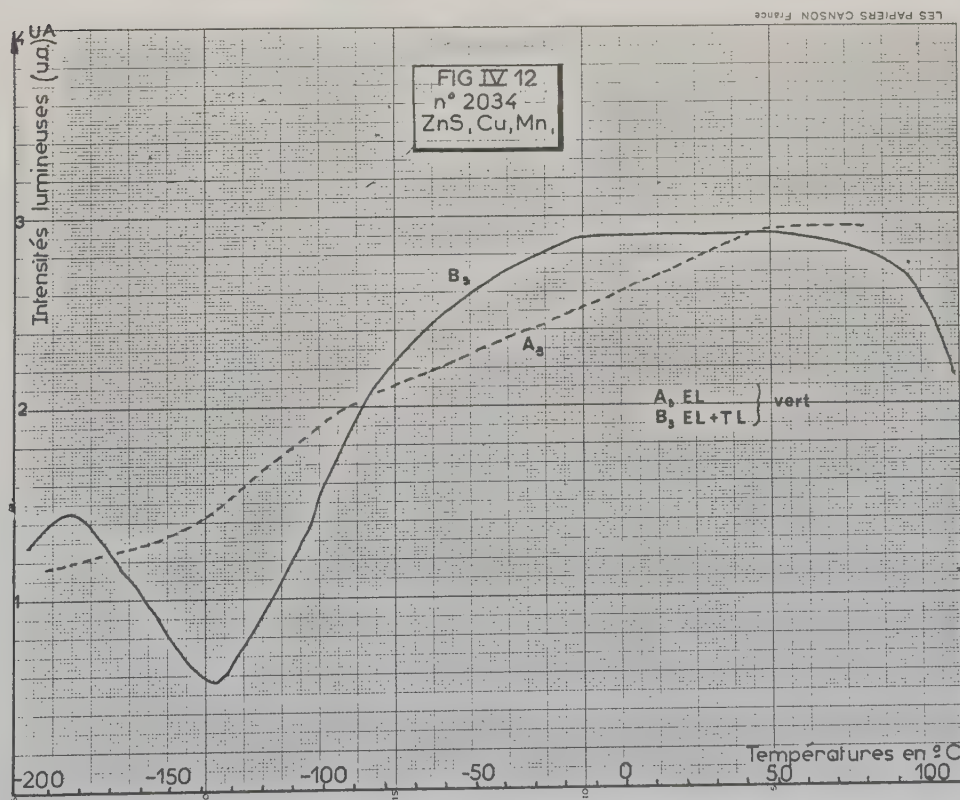


Fig. IV - 12 - VARIATION DE L'INTENSITE LUMINEUSE DU PRODUIT 2034
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, POUR L'EMISSION VERTE
EL : ---- ; TL + EL : ———

l'électroluminescence, montre, comme nous l'avons déjà observé pour le produit 2018 à structure cubique, deux régions, une de renforcement, une d'extinction de l'électroluminescence après irradiation.

La figure IV-11 donne les résultats obtenus pour les émissions bleue et jaune. La position des maximum et minimum en (TL + EL) est légèrement déplacée vers les basses températures (ceci est dû à la faible valeur de la thermoluminescence : environ 2 % par rapport à l'électroluminescence). Toutefois en comparant la position du minimum à celui du minimum de la courbe D (fig. IV-11) nous voyons que les températures se correspondent, ce qui montre la validité de nos mesures.

La figure IV-12 montre les résultats obtenus pour l'émission verte.

B - ONDES DE LUMINANCE

I - Considérations générales

On appelle ondes de luminance l'intensité lumineuse en fonction du temps quand on applique à une cellule électroluminescente une tension électrique alternative. Ce terme s'emploie aussi bien dans le cas d'une tension sinusoïdale que pour les impulsions lumineuses qui apparaissent lors de l'application à la cellule, soit de signaux carrés, soit d'impulsions de tensions.

Dans ces ondes de luminance il y a toujours apparition d'un pic que nous appellerons principal et dont la valeur maximum correspond à peu près au maximum de la tension. Nous nommerons pic secondaire un pic, généralement moins important, qui apparaît quand la tension s'annule.

Les caractéristiques de ces ondes de luminance sont :

- La fréquence de l'onde lumineuse, qui est le double de celle de la tension appliquée ;
- La position du pic principal qui peut varier par rapport au maximum de la tension appliquée ;

- Dans la plupart des cas il apparaît un pic secondaire ;
- La position de ce dernier par rapport au pic principal varie en fonction de la fréquence et de la température ;
- Il y a une composante continue en plus de la composante alternative ;
- Dans certains cas il y a une différence de hauteur entre deux pics principaux consécutifs (dissymétrie, selon le signe de la tension).

II - Rappel des études précédentes

1° Pic principal

Les premières études sur les ondes de luminance ont été faites par G. DESTRIAU et J. MATTLER en 1942 /64/. Depuis, on a effectué d'autres travaux sur ce sujet qui ont beaucoup apporté à nos connaissances sur le phénomène d'électroluminescence.

G. DESTRIAU et J. MATTLER ont trouvé que lorsque la tension augmente, le déphasage entre l'onde lumineuse et la tension augmente, autrement dit que l'onde de luminance apparaît avant l'onde de tension. Ils ont expliqué cette avance par une augmentation de la conductibilité, car :

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{4 \pi}{\varepsilon \rho \omega}$$

ε étant la permittivité, ρ la résistivité et $\omega = 2 \pi \nu$, la pulsation.

Quand la fréquence ν augmente, le pic principal apparaît plus tard dans la période ; autrement dit le déphasage diminue.

P. ZALM /17/ propose la formule suivante pour obtenir la position du pic principal :

$$\cos (\omega t) = \left[\left(\frac{\omega}{C V} \right)^2 + 1 \right]^{1/2} - \frac{\omega}{C V}$$

C étant une constante.

Il considère que le déphasage obtenu en fonction de la tension est dû, pour les faibles fréquences, au retard qu'amène la recombinaison ; ce retard est favorisé par la croissance de la tension, car pendant cette croissance la recombinaison a besoin d'un temps de plus en plus long. Mais cette étude, intéressante par ailleurs, néglige le rôle des pièges et des charges d'espace en électroluminescence. Au contraire, nos résultats nous amènent à penser que la dépendance de l'électroluminescence en fonction de la température oblige à tenir compte de ces pièges et de la charge d'espace, comme nous le démontrerons par la suite.

Des études faites par A.N. GEORGOBIANI et M.V. FOK/65/ et par A.M. BONCH-BRUEVICH /68/ en employant des impulsions trapézoïdales et par F.F. MOREHEAD /66/ en employant des impulsions en dents de scie, montrent l'existence d'une valeur critique pour la tension appliquée, le déphasage n'apparaissant qu'au-dessus de cette valeur.

Il est admis par différents auteurs : P. ZALM /17/, C.H. HAAKE /67/, W.W. PIPER et F.E. WILLIAMS /69/, W.A. THORNTON /70/, qu'une ionisation des centres luminogènes a lieu, à chaque demi-période de la tension, du côté de la polarité négative du cristal. Il y a en même temps un mouvement d'électrons vers le côté positif du cristal, électrons qui se recombinent radiativement avec les centres luminogènes excités dans la demi-période précédente.

D'après F.A. KRÖGER /71/, la mobilité des électrons dans ZnS est de l'ordre de $120 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Le temps de retour des électrons libres vers les centres ionisés est très faible par rapport à la durée de la demi-période. Autrement dit le pic principal devrait avoir lieu quand le voltage change de polarité, ce qui est en contradiction avec tous les résultats expérimentaux.

A.N. GEORGOBIANI et M.V. FOK /65/ ont étudié l'origine du pic principal. Pour cela ils ont considéré la variation de la tension critique en fonction des différents paramètres. Ils admettent que ce pic a pour origine le retour vers les centres ionisés des électrons qui ont

été piégés dans le côté opposé du cristal au cours de la demi-période précédente ; ces électrons ont été libérés des pièges par le champ électrique soit directement, soit par effet tunnel, soit par ionisation par choc.

Comme nous l'avons signalé, le pic principal reste en phase avec la tension appliquée tant qu'il reste inférieur à sa valeur critique, cette valeur augmentant avec la température jusqu'à la température ambiante. La probabilité de recombinaison est augmentée par l'effet de la température et celui du champ électrique (car l'effet tunnel se trouve favorisé et les électrons peuvent arriver plus facilement dans la région d'ionisation). En conséquence, une température suffisante pourra amener la formation du pic principal avant que le champ électrique ne soit maximum.

Pour des températures supérieures à l'ambiante, le pic principal est produit par le retour des électrons, libérés principalement par effet tunnel, des "centres de capture" d'une région d'un cristal à la région opposée, ces déplacements étant dûs au champ électrique et à la température.

A. N. GEORGOBIANI et M. V. FOK, se fondant sur la variation de phase du pic principal de l'onde de luminance et de son amplitude selon la fréquence, arrivent à la conclusion que le pic principal est dû au retour des électrons vers le centre ionisé, processus contrôlé par le champ électrique. Ce processus, pour les basses températures, est une ionisation par choc, et pour les hautes températures, une ionisation due simultanément à l'action du champ électrique et à la vibration thermique du réseau cristallin. Mais les formules qu'ils utilisent nous semblent sujettes à caution.

F. F. MOREHEAD /66/ affirme que le pic principal a pour origine le retour des électrons libérés des pièges par ionisation thermique ; cette hypothèse est difficile à accepter car la phase serait fonction de la fréquence et surtout de la température. En effet l'ionisation

thermique suit une loi exponentielle :

$$I = I_0 e^{-E/kT}$$

Le déphasage en fonction de la température devrait varier exponentiellement ce qui, comme nous le verrons (fig. IV-15 et IV-16) n'est pas vérifié par l'expérience.

W.A. THORNTON /70/ arrive à une conclusion analogue à celle de A.N. GEORGOBIANI et M. V. FOK, par des méthodes différentes. Il suppose que la position du pic est fonction de la libération thermique des pièges contrôlée par le champ électrique. Il relie le pic principal à la courbe de thermoluminescence quand le voltage est nul. Dans un sulfure il y a $(M - m)$ activateurs ionisés et une source d'électrons provenant des pièges ou des centres donneurs :

$$L \sim \frac{d(M - m)}{dt} \sim - (M - m) p$$

$$p = s \exp(-E_0/kT)$$

La profondeur effective des pièges E_0 décroît avec le champ qui contrôle la libération thermique des pièges. Autrement dit :

$$\frac{d(M - m)}{dt} = - (M - m) p = (M - m) s \exp \left[\frac{-(E_0 - e \frac{\delta_0}{l} V_0 \sin \omega t)}{k T} \right]$$

δ_0 : demi-largeur des pièges ; e : charge de l'électron.

L'intensité lumineuse instantanée sera :

$$L = (M - m)_0 \exp\left(\frac{-E_0}{kT}\right) \exp\left(e \frac{\delta_0}{l} \frac{V_0}{kT} \sin \omega t\right) \exp\left(\frac{s}{\omega} e \frac{-E_0}{kT} \int e \frac{\delta_0}{l} \frac{V_0}{kT} \sin \omega t d(\omega t)\right)$$

La variation du voltage sera donnée par l'expression :

$$\exp \frac{e \delta_0 V_0}{l k T} \sin \omega t$$

Quand le voltage augmente, le déphasage est plus important.

La variation avec la fréquence est déterminée par le terme :

$$\frac{s}{\omega} e^{-E_0/kT}$$

Quand la fréquence augmente, ce terme diminue ; le pic de l'électroluminescence se déplace alors et le déphasage est plus faible.

L'effet de la température est assez mal défini car, expérimentalement, si la température croît, le déphasage augmente, contrairement à ce que nous donne l'expression précédente.

W.A. THORNTON /70/ explique cela par le fait que, aux basses températures, une émission bleue est ajoutée à l'émission verte tant en électroluminescence qu'en photoluminescence et que l'émission bleue a un pic plus avancé que l'émission verte.

2° Pic secondaire

Nous avons déjà signalé qu'en plus du pic principal apparaît quelquefois un pic moins important que nous appelons pic secondaire.

G. DESTRIAU /72/ a observé pour la première fois la présence de ce pic secondaire et dans des travaux ultérieurs a signalé qu'il était fonction du voltage. Il se déplace du côté descendant vers le côté ascendant du pic principal quand le voltage augmente.

P. ZALM /17/ et F. MATOSSI /73/ ont trouvé que le pic secondaire augmente avec la tension ; F. MATOSSI signale également qu'il varie avec la fréquence.

P. ZALM /74/ et D. HAHN /75/ observent que lorsque la température change le pic secondaire peut croître et disparaître plusieurs fois, et ils expliquent cela par le dépiégeage des électrons de différentes profondeurs.

Pour C.H. HAAKE /67/, c'est non seulement l'amplitude mais également la position du pic secondaire qui varie avec la température. Il a fait une analyse en considérant la polarisation du cristal électroluminescent et a expliqué ce changement de position du pic secondaire avec la température et la fréquence : aux hautes températures et aux basses fréquences le dépiégeage est favorisé et le pic secondaire apparaît plus tôt dans le cycle contrairement à ce qui se passe aux fréquences

plus élevées. Ce déplacement du pic secondaire permet de calculer la profondeur des pièges. Les valeurs obtenues correspondent à celles obtenues par la thermoluminescence bien qu'il ait négligé dans ses calculs l'effet du voltage.

C. W. JEROME et W. C. GUNGLE /76/ constatent qu'il y a apparition du pic principal quand le voltage et le courant sont en phase et donc que le sulfure absorbe toute l'énergie du champ. Il y a apparition du pic secondaire au moment où un déphasage apparaît, ce pic correspond donc à la libération de l'énergie réactive emmagasinée.

L'étude faite par W. A. THORNTON /70/ pour le pic principal est également applicable au pic secondaire.

F. MATOSSI /73/ et D. R. FRANKL /77/ négligent dans leurs études l'action des pièges à électrons. Nous verrons dans l'étude que nous ferons de la (TL + EL) comparée à l'EL que les pièges à électrons ont une très grande importance dans le phénomène de l'électroluminescence.

3° Composante continue

Nous avons déjà signalé la présence d'une composante continue dans les ondes de luminance quand le sulfure est excité par un champ sinusoïdal.

G. DESTRIAU et J. MATTLER /64/ dans leurs premiers travaux ont montré que cette composante continue augmente avec la fréquence jusqu'à saturation à des fréquences élevées. Ils arrivent à la conclusion que la composante continue est liée au temps de déclin de l'émission après la suppression du champ électrique. Cette composante varie selon les différents activateurs ; ainsi elle est plus importante pour le ZnS/Cu, Mn que pour le ZnS/Cu, et pour le vert que le bleu, dans les mêmes conditions.

Le modèle proposé par W. A. THORNTON /70/, basé sur le contrôle par le champ électrique des électrons libérés thermiquement

des pièges pour se recombinaient, prévoit que la composante continue doit décroître avec la température selon un facteur exponentiel qui comprend la profondeur des pièges et qui est en accord avec les expériences.

A. N. GEORGOBIANI et M. V. FOK /65/ arrivent à la même conclusion que G. DESTRIAU et J. MATTLER /64/. En comparant par ailleurs la composante continue et la composante alternative, ils trouvent que la première augmente avec la fréquence beaucoup plus rapidement que la seconde. Par contre quand la tension augmente la composante continue diminue par rapport à la composante alternative.

A. N. GEORGOBIANI et M. V. FOK assimilent cela au phénomène d'émission qui se produit à l'intérieur du cristal et leur hypothèse est basée sur le fait que la composante continue a besoin d'un temps plus grand pour arriver à sa valeur normale, que la composante alternative. En effet il faut un certain temps pour que l'excitation soit transmise à l'intérieur du cristal.

III - Montage expérimental

Pour l'étude des ondes de brillance nous avons employé le montage de la figure IV-13. La cellule est placée face à un photomultiplicateur de type RCA I P - 21 ou 53 AVP ; entre les deux nous avons intercalé des filtres interférentiels ou parfois des filtres colorés pour l'étude des différentes émissions lumineuses : bleue, verte et jaune. La cellule est alimentée sous tension alternative également appliquée à une voie d'un oscilloscope. L'autre voie de l'oscilloscope est alimentée par la sortie du photomultiplicateur. Nous avons donc en même temps sur l'écran de l'oscilloscope la variation en fonction du temps du signal lumineux et celle de la tension appliquée à la cellule. Nous pouvons obtenir des clichés des oscillogrammes.

L'électrode métallique de la cellule a toujours été reliée à la masse, dans nos mesures.

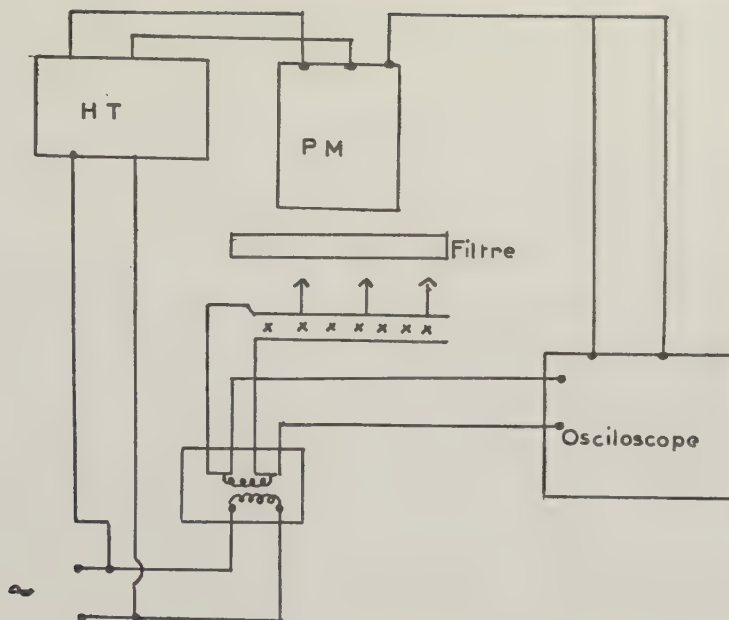


Fig. IV - 13 -

MONTAGE EXPERIMENTAL
POUR L'ETUDE DES ONDES DE BRILLANCE

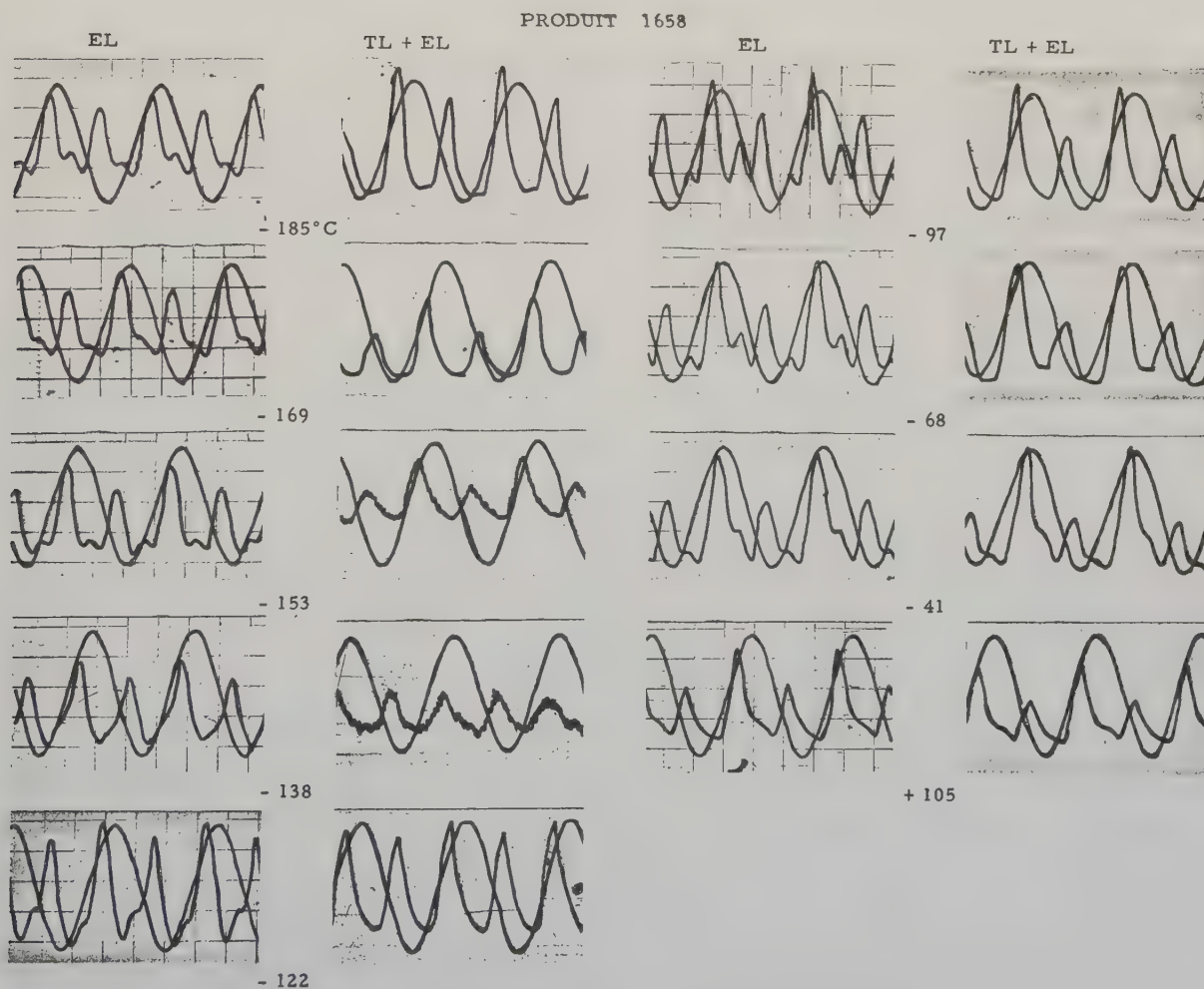


Fig. IV - 14 -

ONDES DE BRILLANCE EN "EL" et "TL + EL"
DU PRODUIT WL 1658
A DIFFERENTES TEMPERATURES, EN LUMIERE TOTALE
Tension appliquée à la Cellule : 100 volts ; Fréquence : 50 Hz.

Dans l'étude des ondes de luminance en fonction de la température pour la (TL + EL) et pour l'EL nous avons placé, face à la cellule, deux photomultiplicateurs, le premier permettant de mesurer la variation moyenne de l'intensité lumineuse en fonction de la température, intensité dont la courbe représentative est enregistrée par une table traçante. La sortie du second permet d'observer directement l'onde de luminance.

IV - Résultats expérimentaux

ZnS/Cu : Nous donnons ici des mesures faites sur le WL 1658

La courbe de thermoluminescence (fig. III-2) montre un seul niveau de piège à -140°C . L'électroluminescence en fonction de la température (fig. IV-2) présente un minimum situé au voisinage du pic de thermoluminescence. Aux températures inférieures à ce pic, il existe une zone de renforcement par rapport à l'électroluminescence. Nous étudions les ondes de luminance d'une part en émission totale, et d'autre part au moyen d'un filtre bleu ou vert et pour différentes fréquences de la tension appliquée.

1° Lumière totale

a) 50 Hz

- Pic secondaire -

Aux basses températures (fig. IV-14), entre -190°C et -155°C , nous observons en électroluminescence, sur la partie descendante du pic principal, un pic secondaire très important. Lorsque la température augmente, ce pic secondaire semble se déplacer vers la droite. Entre -145°C et -125°C , c'est-à-dire lorsque l'électroluminescence est minimum, il s'atténue. Vers -138°C , on le retrouve sur la partie montante du pic principal.

En (TL + EL), il n'y a pratiquement pas de pic secondaire dans toute la région des basses températures. La partie inférieure

de l'onde de luminance est complètement plate (photo - 185°, - 169°, - 153°, - 138°).

En électroluminescence, pour des températures supérieures à - 125°C (photo - 122°), le pic secondaire placé sur la partie montante du pic principal devient de plus en plus important ; il atteint vers - 100°C sa valeur maximum (photo - 97°) et semble se déplacer vers la partie descendante du pic principal. En (TL + EL) il n'y a toujours pas de pic secondaire (de - 125° à - 68°), ce qui distingue de façon très nette la (TL + EL) de l'EL (photo - 68°).

Vers - 60°C, un pic secondaire commence à apparaître en (TL + EL), et à partir de - 40°C, les deux ondes de luminance de (TL + EL) et EL sont analogues (photo - 41°). A la température ambiante, les pics secondaires disparaissent dans les deux cas pour réapparaître de nouveau à températures plus élevées (photo + 105°). Dans cette région d'extinction thermique de la luminescence, nous n'avons pas observé de niveau de pièges en thermoluminescence.

- Déphasage du pic principal -

Nous avons porté en abscisses les températures et en ordonnées le rapport d/π (et son supplément $\Delta\varphi$), où d est la distance entre le maximum de l'onde de luminance et le minimum de tension qui précède l'onde de luminance. Il a fallu pour cela agrandir les clichés et mesurer les distances avec un papier millimétré (pour donner un ordre de grandeur, π est représenté par une longueur de 4,3 cm et $2,8 \text{ cm} < d < 4,0 \text{ cm}$, pour le sulfure étudié).

La figure IV-15 représente la variation du déphasage $\Delta\varphi$ tant pour l'électroluminescence que pour la (TL + EL) ; les points utilisés pour tracer les courbes de cette figure ont été obtenus à partir de photos prises pendant l'expérience. Quelques points restent en dehors de la courbe moyenne, mais celle-ci donne une bonne approximation de la variation du déphasage entre l'électroluminescence et la (TL + EL).

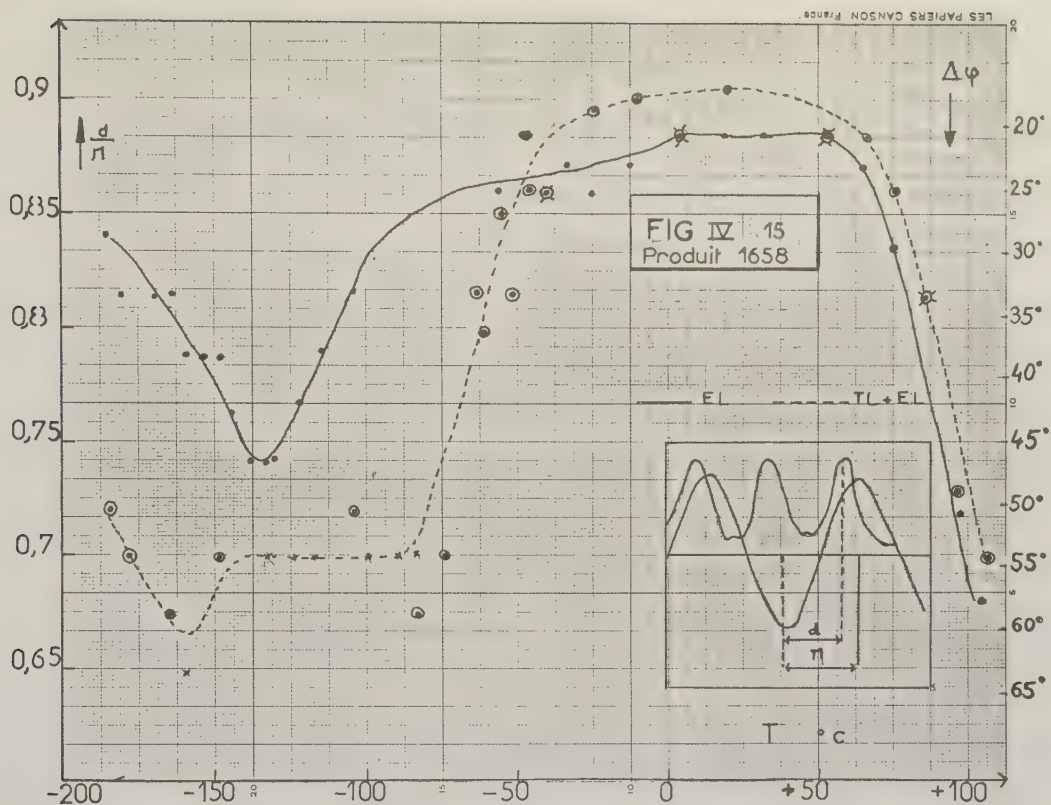


Fig. IV - 15 - VARIATION DU DEPHASAGE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE
DU PRODUIT WL 1658, EN LUMIERE TOTALE.

Tension appliquée à la Cellule : 100 volts ; Fréquence : 50 Hz.

EL : — ; TL + EL : - - - -

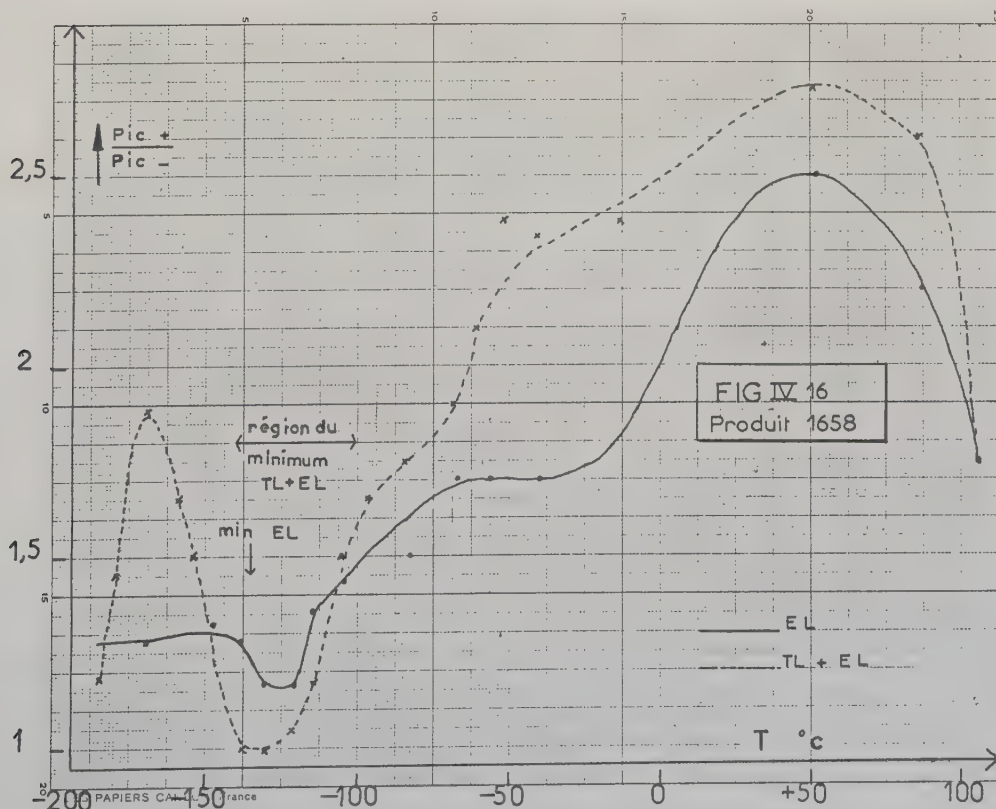


Fig. IV - 16 -

VARIATION DE L'ASYMETRIE DU PIC PRINCIPAL
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE
DU PRODUIT WL 1658, EN LUMIERE TOTALE.

Tension appliquée à la Cellule : 100 volts ; Fréquence : 50 Hz.

EL : — ; TL + EL : - - - -

Ce déphasage est plus important en (TL + EL), des basses températures jusqu'aux environs de $- 50^{\circ}\text{C}$, température pour laquelle les ondes de luminance sont analogues. Le déphasage $\Delta\varphi$, tant en électroluminescence qu'en (TL + EL), augmente tandis que les luminescences correspondantes diminuent (vers $- 150^{\circ}$), et atteint sa valeur maximale pour une température correspondant au pic de thermoluminescence. On peut aussi remarquer que ce déphasage a, à nouveau, des valeurs importantes dans la région d'extinction thermique de la luminescence (vers $+ 100^{\circ}\text{C}$).

Indiquons pour terminer que les mêmes mesures faites sur le pic secondaire (quand il est bien visible) donnent une variation très faible (la valeur d oscille entre 5 et 5,6 cm) (ces variations sont négligeables, si on tient compte des erreurs de mesure) : le pic secondaire est quasi-invariable. Lorsque nous avons précédemment parlé du déplacement du pic secondaire ce n'était qu'un déplacement apparent, car en réalité il s'agissait d'une impression due au déplacement du pic principal en fonction du déphasage.

- Dissymétrie du pic principal -

Nous avons trouvé qu'en général le pic correspondant à l'alternance positive de la tension est plus important que celui correspondant à l'alternance négative, parfois ils sont égaux. Nous avons mesuré les hauteurs de ces pics en (TL + EL) et en électroluminescence, puis nous avons tracé en ordonnées le rapport de ces hauteurs et en abscisses les températures (figure IV-16).

En (TL + EL), la courbe représentative ressemble beaucoup à la courbe de l'émission lumineuse. La dissymétrie augmente en même temps que l'émission lumineuse ; quand celle-ci décroît, la dissymétrie du pic tend à disparaître ; au minimum les deux pics ont la même hauteur. La dissymétrie augmente de nouveau avec la température jusqu'à l'extinction thermique où, de nouveau, les deux pics ont la même valeur. En électroluminescence, ces variations sont moins importantes aux basses températures qu'en (TL + EL), mais elles existent.

b) 100 Hz

Le minimum de l'émission globale d'électroluminescence se déplace vers les températures plus élevées (environ $+10^{\circ}\text{C}$), lorsque la fréquence augmente, mais en (TL + EL), ce déplacement n'est pas très important.

Les résultats obtenus quant aux ondes de luminance sont très analogues à ceux exposés pour la fréquence de 50 Hz.

- Pic secondaire -

Aux basses températures, il y a en électroluminescence un pic secondaire qui n'existe pas en (TL + EL) (photo - 187°), (fig. IV-17). La hauteur de ce pic diminue quand la température augmente (photo - 165°). Aux minimums d'électroluminescence (photo - 177°), le pic secondaire disparaît complètement pour réapparaître vers -100°C , et cette réapparition a lieu sur la partie montante du pic principal (photo - 98°). L'amplitude du pic secondaire croît avec la température et se déplace vers la partie descendante du pic principal (photo - 80°). Entre -80°C et -60°C , il se place au milieu des deux pics principaux ; pour des températures plus élevées, il est de nouveau sur la descente du pic principal (photo - 55°). A la température ambiante, il disparaît (photo + 5°). En (TL + EL), il y a absence complète de pic secondaire entre -196°C et -155°C , mais le pic principal n'a pas la même allure à -187° qu'à -80°C . A partir de -187°C la symétrie disparaît avec la température, la descente étant plus longue que la montée (photo - 187°, - 80°).

- Déphasage du pic principal -

En électroluminescence, le déphasage entre le pic principal et l'onde de tension croît avec la température jusqu'à -120°C . Pour des températures supérieures il décroît lentement jusqu'à -40°C . En (TL + EL), le déphasage augmente jusqu'à -50°C , température à laquelle les deux ondes de luminance peuvent se superposer.

A l'extinction thermique, le déphasage pour la

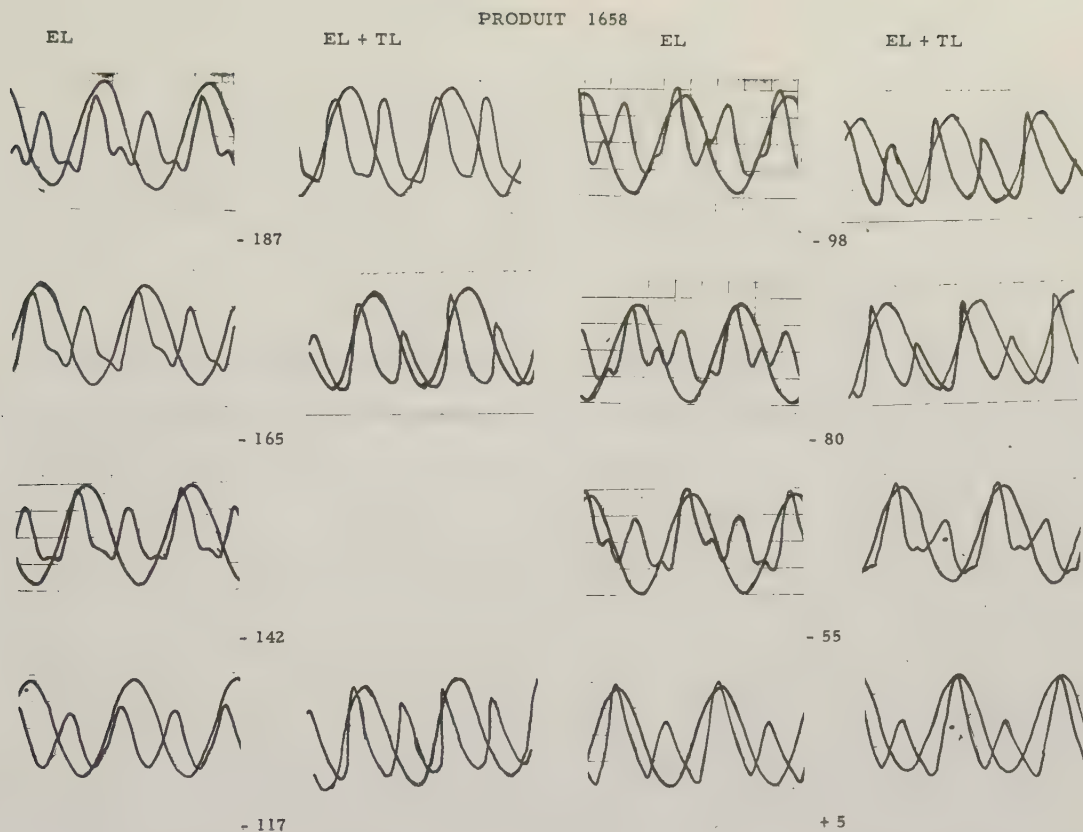


Fig. IV - 17 - ONDES DE BRILLANCE EN "EL" et "TL + EL"
DU PRODUIT WL 1658
A DIFFERENTES TEMPERATURES, EN LUMIERE TOTALE
Tension appliquée à la Cellule : 100 volts ; Fréquence : 100 Hz.

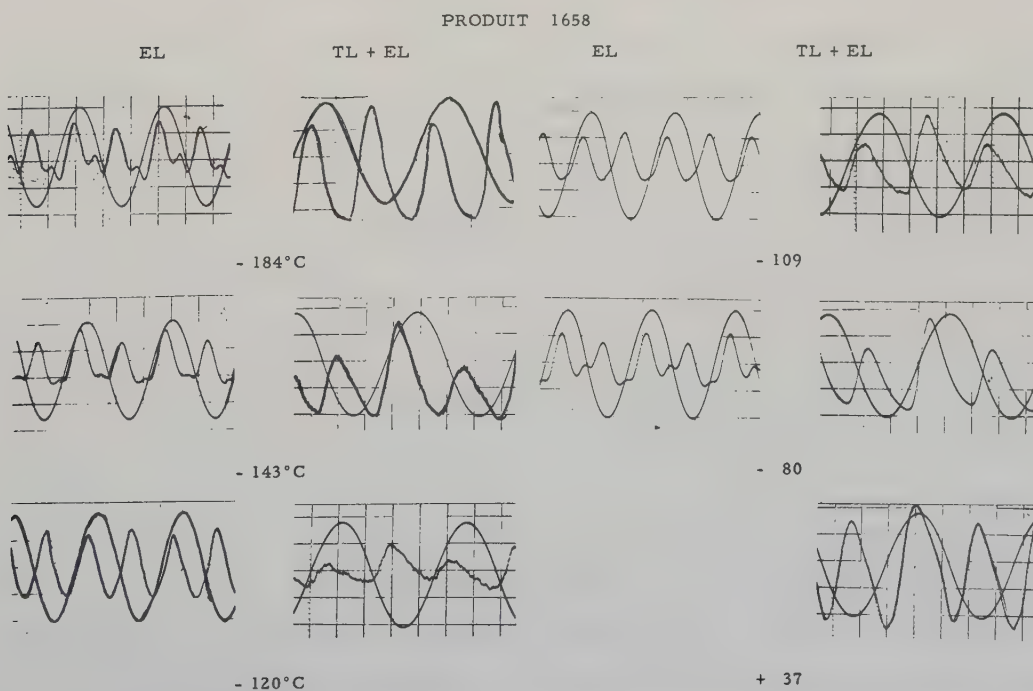


Fig. IV - 18 - ONDES DE BRILLANCE EN "EL" et "TL + EL"
DU PRODUIT WL 1658
A DIFFERENTES TEMPERATURES, EN LUMIERE TOTALE
Tension appliquée à la Cellule : 100 volts ; Fréquence : 200 Hz.

(TL + EL) et l'électroluminescence est très important et même supérieur aux valeurs maxima trouvées en (TL + EL) aux basses températures.

- Dissymétrie du pic principal -

Comme pour la fréquence de 50 Hz, le pic qui correspond à la tension positive est plus important que celui qui correspond à la tension négative. Aux basses températures ils ont même hauteur tant en électroluminescence qu'en (TL + EL).

En électroluminescence, quand les pics secondaires ont leur hauteur maximum, la dissymétrie est plus importante. En (TL + EL), cette dissymétrie varie de la même façon qu'en électroluminescence.

c) 200 Hz

- Pic secondaire -

Mêmes résultats que pour les fréquences précédentes (photo - 184°, - 143°, - 120° ; figure IV-18).

Cependant en électroluminescence, pour des températures supérieures à - 120°C, l'intensité du pic secondaire est plus faible que celle obtenue avec les fréquences de 50 Hz ou 100 Hz (photo - 80°).

Il apparaît, à des températures supérieures à 0°C, en (TL + EL) et en EL, un pic secondaire qui n'apparaissait pas à des fréquences inférieures (photo + 37°).

- Déphasage du pic principal -

Résultats analogues à ceux obtenus à 50 Hz et 100 Hz.

- Dissymétrie du pic principal -

Résultats analogues. Cependant pour des températures qui correspondent au minimum de (TL + EL), le pic négatif est plus important que le pic positif. En électroluminescence, cette observation est également valable, mais la différence est moindre (photo - 109°).

2° Comparaison des émissions bleue et verte

A l'aide des filtres colorés 4-64 et 5-59, nous avons séparé les deux bandes d'émission bleue et verte et nous avons étudié les ondes de luminance comme nous l'avions fait en lumière totale.

a) 50 Hz

Toutes les remarques précédentes restent valables, une seule différence toutefois : la position du pic secondaire est différente pour le bleu (fig. IV-20) et pour le vert (fig. IV-19) jusqu'à une température proche de 0°C (température à laquelle les deux ondes de luminance sont identiques).

Aux basses températures, le déphasage est un peu plus important pour le bleu que pour le vert (fig. IV-21 et IV-22).

b) 100 Hz et 200 Hz (fig. IV-23 à IV-26)

Nous observons la même différence entre le bleu et le vert en ce qui concerne le pic secondaire, mais l'écart est plus faible et l'intensité du pic secondaire vert est plus grande que celle du bleu.

ZnS/Cu, Mn :

Nous avons aussi étudié un ZnS/Cu, Mn (2018), où la bande jaune est prédominante.

En électroluminescence, il n'y a pratiquement pas de pic secondaire ; néanmoins, il existe à certaines températures. Le pic principal est presque en phase avec la tension. Nous avons étudié ailleurs /8/ un ZnS/Cu, Mn où l'intensité de la bande verte était du même ordre de grandeur que celle de la bande orangée ; il existait un pic secondaire même pour la bande orangée et le pic principal était fortement en avance de phase sur la tension.

En (TL + EL), le déphasage est important surtout dans la région d'extinction.

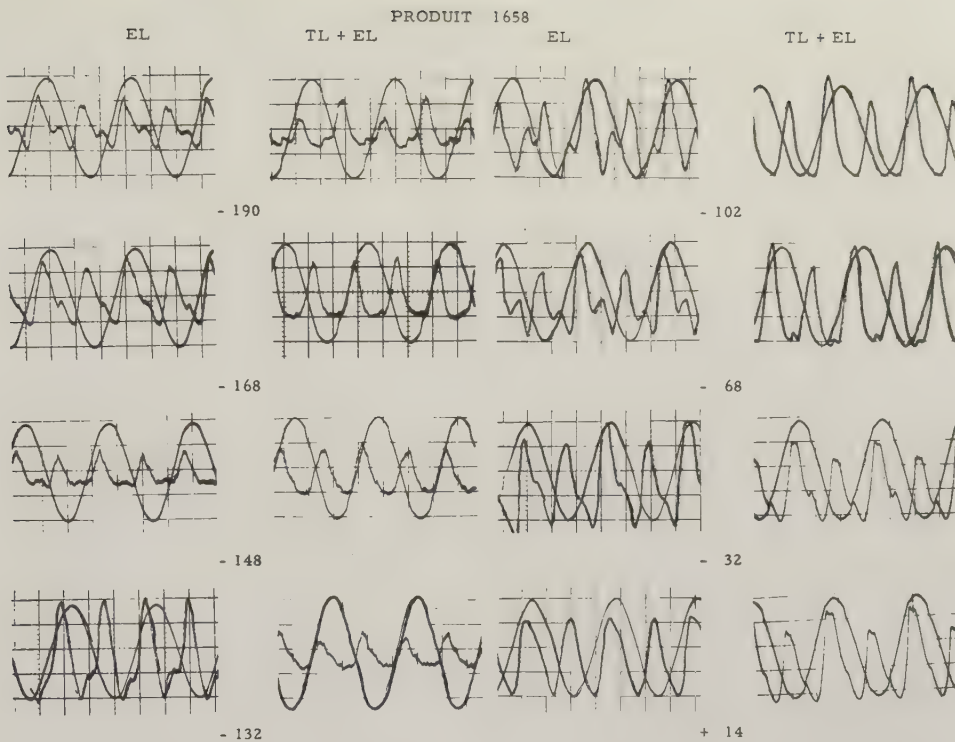


Fig. IV - 19 - ONDES DE BRILLANCE EN "EL" et "TL + EL"
DU PRODUIT WL 1658
A DIFFERENTES TEMPERATURES, EN EMISSION VERTE
Tension appliquée à la Cellule : 100 volts ; Fréquence : 50 Hz.

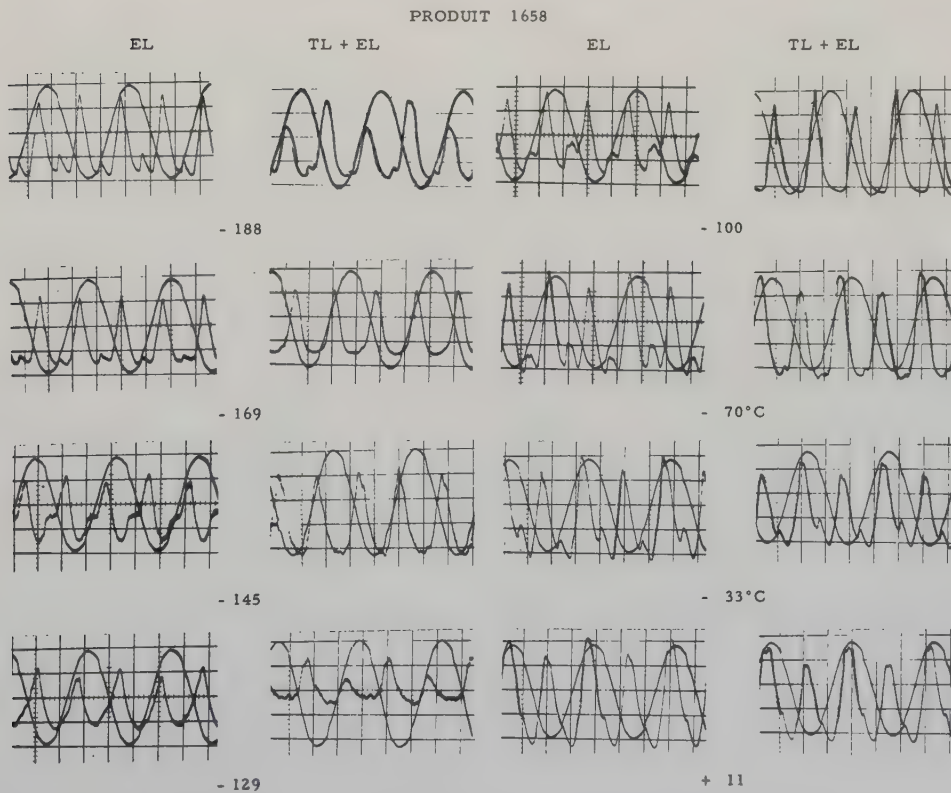


Fig. IV - 20 - ONDES DE BRILLANCE EN "EL" et "TL + EL"
DU PRODUIT WL 1658
A DIFFERENTES TEMPERATURES, EN EMISSION BLEUE
Tension appliquée à la Cellule : 100 volts ; Fréquence : 50 Hz.

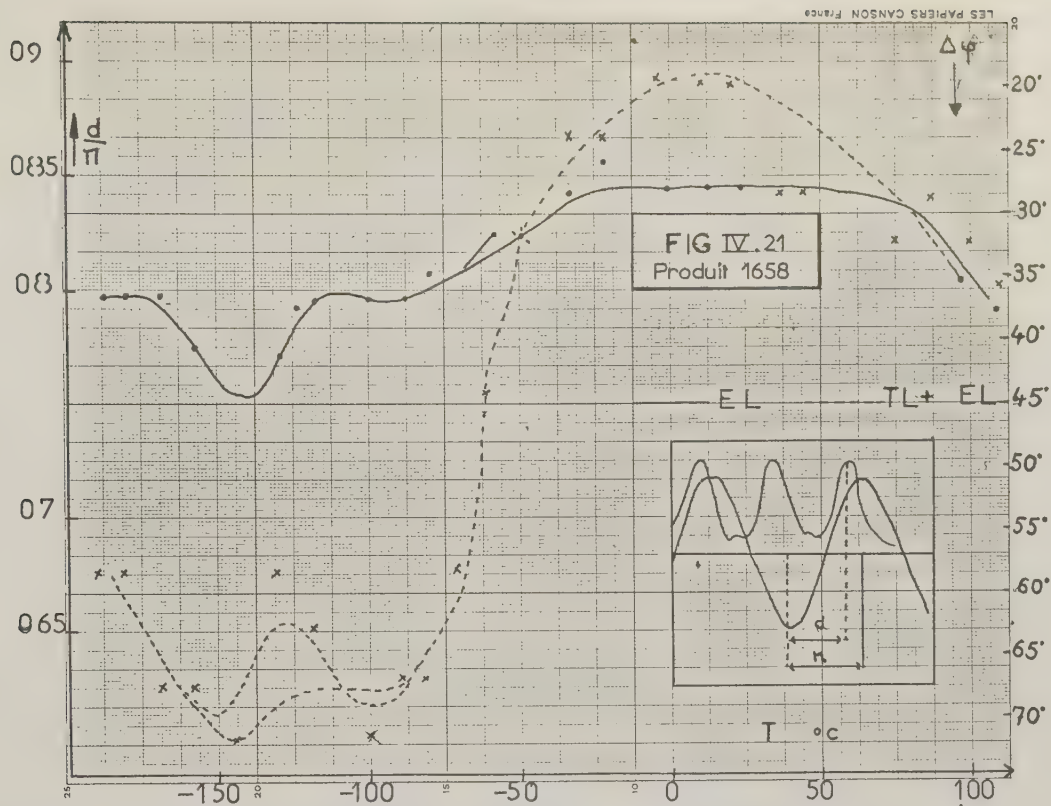


Fig. IV - 21 - VARIATION DU DEPHASAGE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE
DU PRODUIT WL 1658, EN EMISSION BLEUE
Tension appliquée à la Cellule : 100 volts ; Fréquence : 50 Hz.
EL : — ; TL + EL : - - -

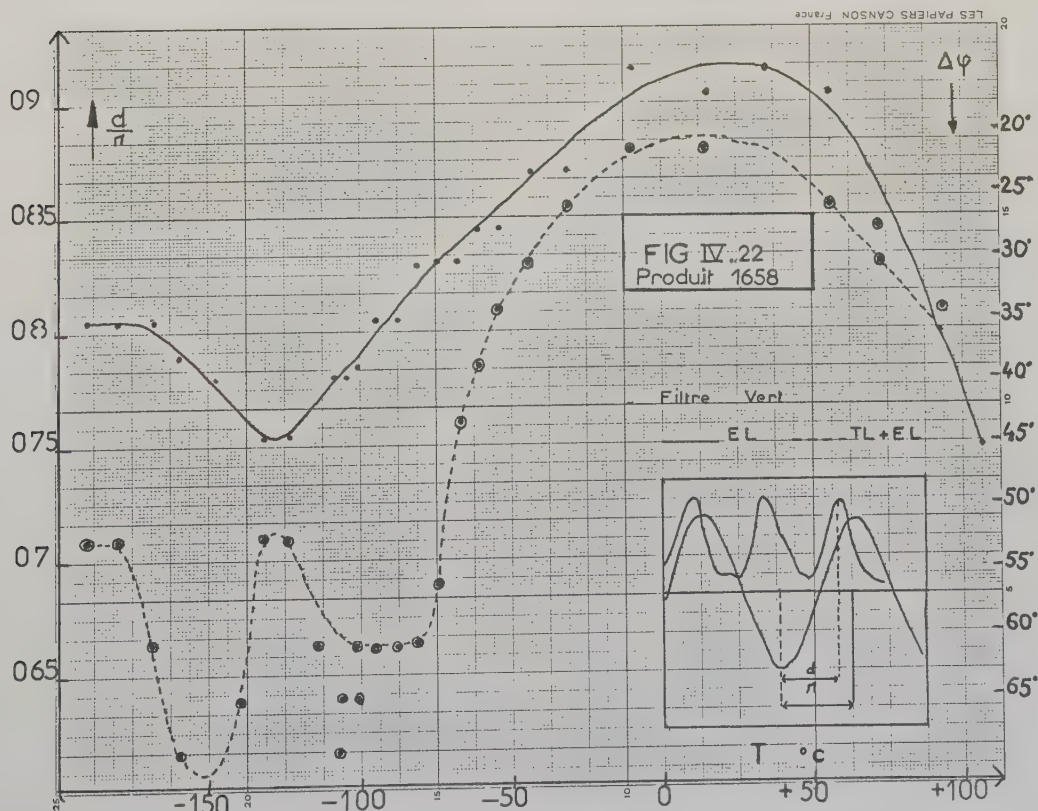


Fig. IV - 22 - VARIATION DU DEPHASAGE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE
DU PRODUIT WL 1658, EN EMISSION VERTE
Tension appliquée à la Cellule : 100 volts ; Fréquence : 50 Hz.
EL : — ; TL + EL : - - -

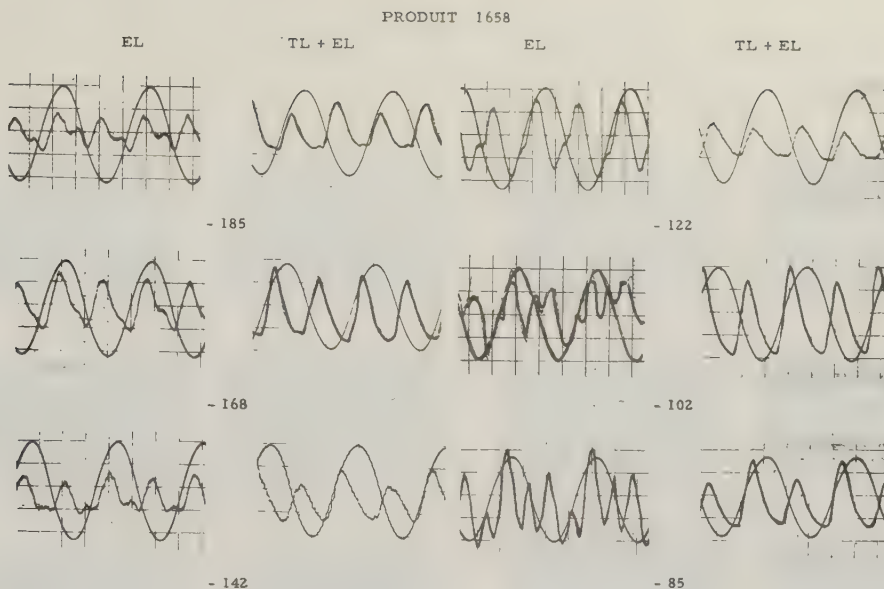


Fig. IV - 23 - ONDES DE BRILLANCE EN "EL" et "TL + EL"
DU PRODUIT WL 1658
A DIFFERENTES TEMPERATURES, EN EMISSION VERTE
Tension appliquée à la Cellule : 100 volts ; Fréquence 100 Hz.

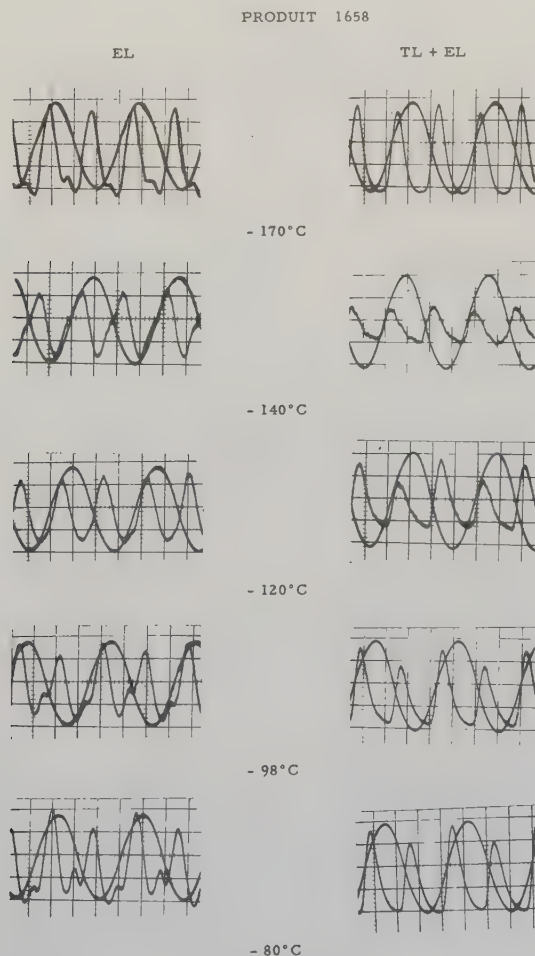


Fig. IV - 24 - ONDES DE BRILLANCE EN "EL" et "TL + EL"
DU PRODUIT WL 1658
A DIFFERENTES TEMPERATURES, EN EMISSION BLEUE
Tension appliquée à la cellule : 100 volts ; Fréquence : 100 Hz.

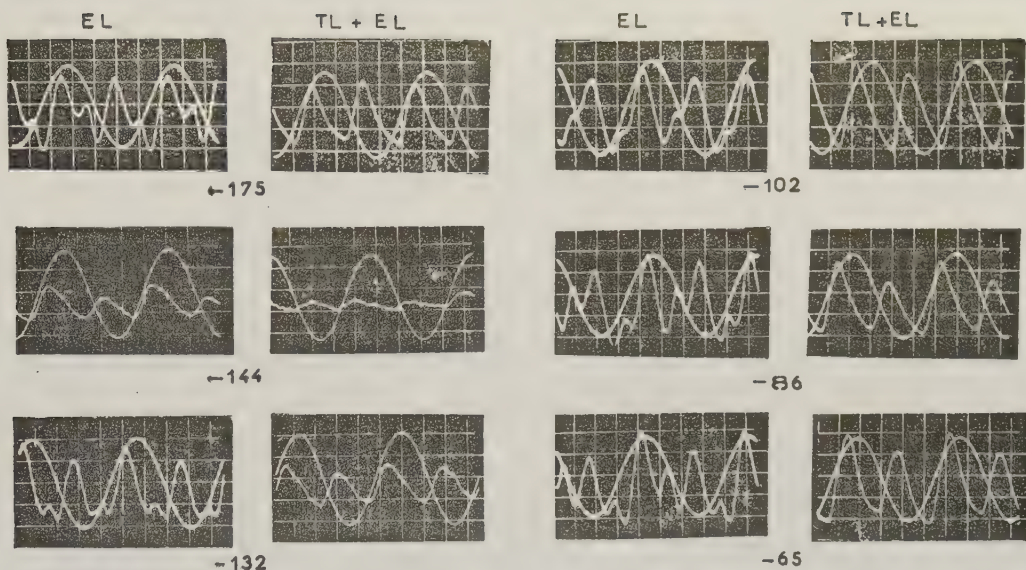


Fig. IV - 25 - ONDES DE BRILLANCE EN "EL" et "TL + EL"
DU PRODUIT WL 1658
A DIFFERENTES TEMPERATURES, EN EMISSION VERTE
Tension appliquée à la Cellule : 100 volts ; Fréquence : 200 Hz.

PRODUIT 1658

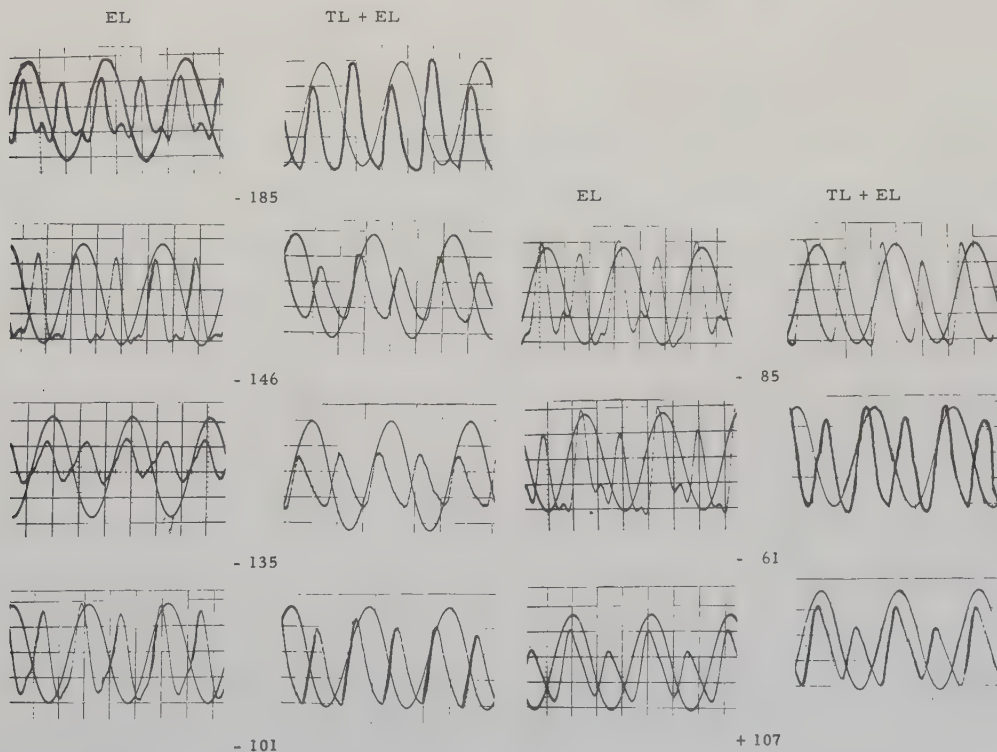


Fig. IV - 26 - ONDES DE BRILLANCE EN "EL" et "TL + EL"
DU PRODUIT WL 1658
A DIFFERENTES TEMPERATURES, EN EMISSION BLEUE
Tension appliquée à la Cellule : 100 volts ; Fréquence : 200 Hz.

RESUME DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons étudié tout d'abord la variation de l'électroluminescence en fonction de la température avec et sans excitation UV préalable, ce qu'on a appelé (TL + EL). Il apparaît que l'évolution de l'électroluminescence en fonction de la température est très différente suivant que les pièges sont vides ou remplis d'électrons.

Aux basses températures l'émission en (TL + EL) est toujours supérieure à celle obtenue en électroluminescence seule, tant qu'on se trouve à une température inférieure au maximum de thermoluminescence.

A des températures égales ou supérieures au maximum de thermoluminescence on observe que l'émission par (TL + EL) est inférieure à l'électroluminescence seule. Lorsqu'on continue à augmenter la température, on observe de nouveau une (TL + EL) supérieure à l'EL. Ces augmentations ou diminutions relatives s'observent avec tous les échantillons étudiés notamment dans la bande d'émission bleue.

Nous avons ensuite analysé les ondes de luminance en électroluminescence en fonction de la température et en (TL + EL) à différentes fréquences du champ électrique pour un ZnS/Cu et un ZnS/Cu, Mn ; nous avons étudié le déphasage du pic principal par rapport à la tension, l'apparition et la disparition du pic secondaire et la dissymétrie du pic principal :

- Le déphasage du pic principal par rapport à la tension a été porté en fonction de la température pour ZnS/Cu. Ces mesures montrent que d'une part, tant en EL qu'en (TL + EL), ce déphasage passe par une valeur maximum pour des températures qui correspondent au pic de TL ;

d'autre part que ce maximum est plus important pour la (TL + EL). Pour des températures supérieures à $- 50^{\circ}\text{C}$, les déphasages en électroluminescence et en (TL + EL) sont équivalents. Pour des températures au-delà de $+ 90^{\circ}\text{C}$, ceux-ci deviennent très importants.

Cette même étude de déphasage menée pour le pic secondaire (quand il existe) montre qu'il ne se déplace pas avec la température ; son déplacement n'est qu'apparent par rapport au pic principal. Il apparaît pour une tension presque nulle.

Dans le cas du ZnS/Cu, Mn en électroluminescence le pic principal est presque en phase avec l'onde de tension ; mais en (TL + EL) son déphasage est très important surtout pour la région d'extinction ;

- L'existence du pic secondaire s'observe aux basses températures en électroluminescence pour ZnS/Cu. Il diminue ensuite jusqu'à disparaître vers la température du maximum de thermoluminescence puis réapparaît plus haut. En (TL + EL), ce pic n'apparaît pas pour des températures inférieures à $- 60^{\circ}\text{C}$. Pour des températures supérieures à $- 50^{\circ}\text{C}$, les ondes de luminance en EL et en (TL + EL) sont analogues.

La position du pic secondaire par rapport au pic principal varie en fonction de la température ; il apparaît soit à la descente du pic principal, soit à la montée, soit au minimum entre deux pics principaux ;

- L'étude de la dissymétrie du pic principal, pour le ZnS/Cu, dans l'électroluminescence et en (TL + EL) montre qu'elle est plus importante dans la (TL + EL) et sa variation en fonction de la température donne une courbe qui ressemble beaucoup à la courbe de l'émission lumineuse.

CHAPITRE V

- DISCUSSION -

Après avoir présenté nos résultats expérimentaux nous sommes en mesure de tirer un certain nombre de conclusions.

Signalons tout d'abord que, pour discuter les variations de l'électroluminescence avec la tension, nous n'avons fait appel qu'à des considérations générales.

Ainsi nous avons retenu le mécanisme d'ionisation par chocs sans préciser la région où cette ionisation a lieu, ni quant à sa localisation spatiale, ni quant à sa nature chimique ; nous avons simplement noté que l'ionisation ne pouvait être étendue à tout le grain, car le champ nécessaire à cette ionisation devait être plus grand que le champ moyen.

Nous n'avons même pas utilisé l'hypothèse suivant laquelle la région de recombinaison était, à un instant donné, différente de la région d'excitation.

Par contre pour expliquer les variations de l'électroluminescence en fonction de la température nous devons faire appel à un modèle plus détaillé en particulier pour l'interprétation des ondes de luminance.

I - Rappel sur les observations microscopiques de l'électroluminescence

Nous trouvons la base de ce modèle dans les observations microscopiques de G. DESTRIAU /12/, J.F. WAYMOUTH et F. BITTER /102/, J.L. GILLSON, F.J. DARNELL /89/, H. GOBRECHT et col. /90/ et J. SCHANDA et col. /91/.

Le premier fait fondamental est que l'électroluminescence est localisée dans le grain ; elle se caractérise principalement par deux taches allongées (comètes) et alignées, les queues étant plus rapprochées que les têtes, mais ne se touchant pas. Il y a d'autres figures qui apparaissent comme des comètes isolées ou des points brillants en surface...

(G. BONFIGLIOLI a aussi observé des formes plus complexes, souvent liées à une électroluminescence faible, et qui ne contredisent pas les conclusions tirées de la considération des comètes).

Les auteurs estiment d'une façon générale qu'entre les queues des doubles comètes existe une phase différente plus conductrice qui existerait aussi entre la surface du grain et les comètes simples.

Malheureusement, malgré les efforts considérables, on n'a jamais pu mettre en évidence cette phase. Néanmoins les mesures diélectriques /92/ tendent à confirmer l'idée d'une hétérogénéité dans le grain avec phase conductrice, à conduction quasi-métallique.

L'inhomogénéité fondamentale des grains électroluminescents est donc confirmée et précisée. Par suite on doit tenir compte d'au moins quatre régions (fig. V-1) :

- Les régions émettrices de lumière C (comètes probablement caractérisées par un champ local important ;
- La région B joignant les comètes (très conductrice) ;
- La région D proche de la surface, certainement siège d'une barrière ;

- Le reste du grain A que nous appellerons intérieur du grain.

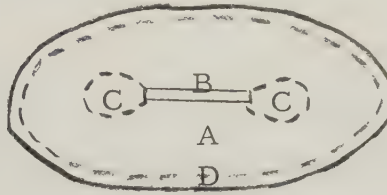


Fig. V - 1

Il est possible, mais non certain, qu'à côté de ces taches brillantes se produise un fond continu d'émission beaucoup moins intense dû à des recombinaisons dans l'intérieur du grain (région A). G. DESTRIAU /12/ a montré que les observations microscopiques ne sont pas favorables à la mise en évidence de ce fond continu (clarté du microscope). Mais, même s'il existe, ce fond est évidemment beaucoup moins lumineux que les comètes et il est très difficile de faire la part de la diffusion par les imperfections du cristal de la lumière émise par les comètes.

Les électrons accélérés ionisent les centres, principalement dans la région C, mais ils peuvent aussi ioniser des centres à l'extérieur de cette région, ce qui correspond à une faible émission et à un fond continu possible. Très vraisemblablement, lorsque la tension est peu supérieure au seuil, seules les "comètes" sont lumineuses ; par contre, une extension de la zone lumineuse dans une région plus ou moins étendue au-delà des comètes n'est pas a priori impossible lorsque la tension s'élève. Cette possibilité n'est pas incompatible avec notre modèle.

II - Rappel sur les observations des ondes de luminance d'un point déterminé

Le résultat essentiel est que les comètes ne brillent que pendant une demi-période du champ électrique ; plus exactement lorsque l'électrode positive est du côté de la tête de la comète /96/.

Ce fait est à rapprocher des observations sur les ondes de

luminance macroscopiques : quand on superpose une impulsion à une onde de tension périodique, on trouve l'effet de l'impulsion dans la demi-période suivante /17//83//97/.

On peut penser que la recombinaison radiative n'a pas lieu au même instant que l'excitation des centres luminogènes.

III - Esquisse d'un modèle microscopique

A. G. FISCHER /96/ propose deux modèles, l'un fondé sur une double injection d'électrons, et de trous à partir de la phase conductrice, l'autre sur une accélération d'électrons suivie de collisions avec recombinaison différée.

H. NELKOWSKI et col./90/ choisissent le premier modèle ; cependant l'étude de l'électroluminescence en fonction de la tension dans le cas des activateurs cuivre et manganèse, ainsi que la réponse en fréquence nous conduisent à rejeter les phénomènes d'injection. Nous adoptons donc le deuxième modèle du moins dans son principe.

Il convient de préciser les trois parties principales du processus de l'électroluminescence, à savoir :

- L'origine des électrons responsables des collisions (appelés électrons primaires) ;
- L'excitation proprement dite des centres luminogènes qui est une ionisation, au moins dans le cas du cuivre ;
- La recombinaison.

D'une façon générale nous pouvons considérer que les électrons provenant de la région A - ou D - sont accélérés dans la région C, où ils ionisent les centres luminogènes. Ces électrons libérés gagnent la région A₊ ou D₊ en passant par la région C ou par la région A, où ils peuvent être piégés éventuellement. Ils regagnent enfin la région C (d'où ils étaient sortis) lorsque celle-ci tend à devenir positive ; le retour est plus ou moins rapide selon que les électrons sont libres ou piégés et éventuellement suivent le chemin suivi à travers C ou A.

L'ionisation dans la région C est due au pouvoir des pointes et peut aussi s'expliquer par l'existence d'une barrière de potentiel (à charge d'espace négative).

Les électrons primaires doivent être disponibles surtout quand le champ est intense ; il s'agit non pas des électrons libres qui auraient été entraînés préalablement vers la région positive, mais des électrons piégés dont le dépiégeage se fait soit thermiquement, soit électriquement, soit par l'action combinée du champ et de l'agitation thermique.

Les mêmes mécanismes doivent être responsables du dépiégeage des électrons qui vont se recombiner. A priori, d'ailleurs, ces électrons peuvent jouer le rôle d'électrons primaires. Néanmoins l'étude des ondes de luminance montre que la recombinaison a lieu pour une tension caractéristique $V_K / 65$ mesurée par rapport à l'extremum de tension qui précède, donc généralement avant que le champ soit maximum.

IV - Variation du terme préexponentiel a de la loi de l'électroluminescence ($L = a \exp -b/\sqrt{V}$)

Le facteur préexponentiel de la loi de l'électroluminescence doit être relié au nombre d'électrons primaires disponibles pendant le laps de temps où le champ électrique est susceptible d'agir.

Supposons que n_0 électrons aient été piégés dans une certaine région (la surface D par exemple) au moment où le champ est nul. On fait alors varier l'équilibre électrique du grain. Si le champ électrique $\mathcal{E}$ est intense dans la région D il donnera lieu à une probabilité de dépiégeage $\alpha(\mathcal{E})$, si le champ électrique est faible il entraînera néanmoins les électrons dépiégés thermiquement et on observera une probabilité de dépiégeage $\alpha(T)$.

Si α est constant dans le temps (cas du dépiégeage thermique) le nombre d'électrons dans les pièges suit les équations :

$$\frac{dn}{dt} = - \alpha n \quad n = n_0 e^{-\alpha t}$$

Le champ est surtout efficace quand il est maximum (à cause de la loi exponentielle de l'ionisation par chocs) c'est-à-dire au bout d'un quart de période $T/4$. Le courant d'électrons primaires efficace est donc :

$$i_1 = - \left(\frac{dn}{dt} \right)_{t = \frac{T}{4}} = n_0 \alpha e^{-\alpha t} \Big|_{t = \frac{T}{4}} = n_0 \alpha e^{-\alpha T/4}$$

$$= n_0 \alpha e^{-\alpha \pi / 2 \omega}$$

Si α varie avec le temps (cas du dépiégeage électrique) on peut considérer le cas d'une tension en dents de scie et on peut écrire :

$$\frac{dn}{dt} = - \alpha' \frac{t}{T/4} n$$

$$\frac{dn}{n} = - \alpha' \frac{t}{T/4} dt \quad n = n_0 e^{-2\alpha' t^2/T}$$

Le courant d'électrons à l'instant $T/4$ est :

$$i_1 = - \left(\frac{dn}{dt} \right)_{t = \frac{T}{4}} = n_0 \alpha' e^{-\alpha' T/8} = n_0 \alpha' e^{-\alpha' \pi / 4 \omega}$$

et sa forme mathématique est la même. La variation du courant d'électrons en fonction de la fréquence est donnée par la courbe :

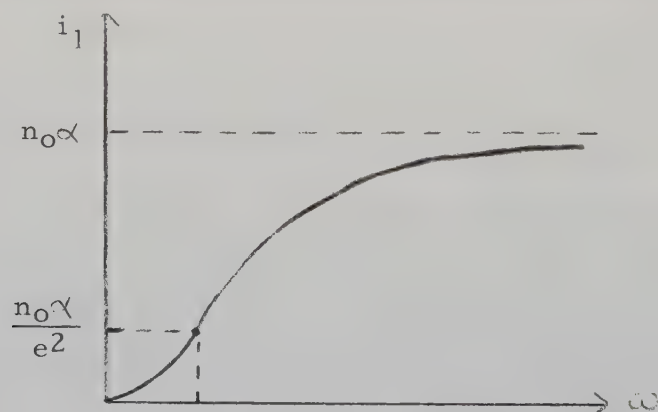


Fig. V - 2

La courbe (i_1, ω) ne semble pas être totalement satisfaisante, la croissance exponentielle à basse fréquence n'ayant jamais fait l'objet de constatations expérimentales. Néanmoins on trouve une saturation à haute

fréquence et une grande région d'approximation linéaire.

Par ailleurs, une certaine distribution de la constante de dépiégeage α (correspondant à une distribution de la profondeur de piège constamment observée dans les courbes de thermoluminescence par exemple) adoucierait notablement la courbe théorique et augmenterait le domaine de validité d'une approximation linéaire.

Enfin, on verra aussi que le terme exponentiel $\underline{b}$ est lui aussi sensible à la fréquence ; or le domaine de fréquence dans lequel on a étudié séparément les valeurs de $\underline{a}$ et $\underline{b}$ est souvent très restreint (50 Hz à quelques Hz). Dans un domaine de fréquence plus étendu on a pu observer pour $\underline{a}$ le comportement attendu lorsqu'il y a plusieurs groupes de pièges /52/.

Notons maintenant la forme de la courbe (i, α) qui a été tracée avec les valeurs qui correspondent au dépiégeage thermique, pour deux fréquences différentes et pour n_0 constant.

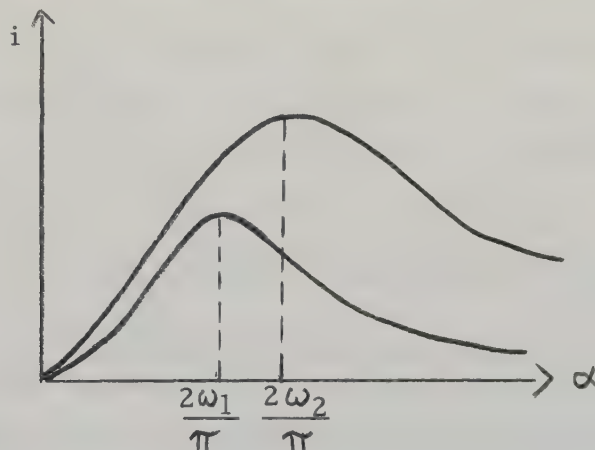


Fig. V - 3

La valeur du maximum est donnée par : $\frac{\alpha \pi}{2 \omega} = 1$

La hauteur de ce maximum croît avec la fréquence (il lui est proportionnel).

Si maintenant on pose : $\alpha = s e^{-E/kT}$

E étant la profondeur du piège considéré, α est une fonction monotone croissante de la température T ; les courbes (i, T) ont la même forme que la courbe (i, α) .

L'inverse de la température $T_{\max}$ de i_1 est une fonction logarithmique de ω ce qui a souvent été vérifié /55//56//70//93//94/.

Ce modèle ressemble à beaucoup d'autres qui veulent trouver la source des électrons primaires dans les pièges. Il a pour caractéristique essentielle de donner la plus grande importance aux seuls électrons libérés en phase avec le champ, c'est-à-dire de tenir compte de la caractéristique supra-linéaire de la probabilité d'ionisation par chocs par rapport à l'intensité du champ électrique.

Il donne une explication très satisfaisante des variations de l'électroluminescence en fonction de la température à différentes fréquences.

On peut aussi en déduire des modifications en fonction de la tension intervenant aux environs de $T_{\max}$: disons qu'à très basse tension (étant donné l'allure de $e^{-b/\sqrt{V}}$) la portion de période efficace est plus grande, effet d'autant plus marqué que le temps de sortie des électrons est court ; $T_{\max}$ doit augmenter légèrement quand la tension augmente ; à très hautes tensions l'effet inverse doit se produire mais c'est un domaine rarement atteint. De toute manière le phénomène peut grandement être observé par les variations de b avec la température.

Sur ces idées, M. et Mme DAUNAY ont effectué des calculs plus détaillés qui confirment cette analyse.

V - Variation du facteur exponentiel b

D'une façon simplifiée on peut écrire : $b \approx \frac{W}{k e l_0}$

où W est l'énergie d'ionisation du centre luminogène ;

l_0 le libre parcours moyen ;

k le coefficient reliant le champ local $\mathcal{E}$ à la tension appliquée V :
 $\mathcal{E} \approx k\sqrt{V}$.

L'énergie d'ionisation W est en principe indépendante de la température et de la fréquence. Si l'ionisation par collision est quelque peu aidée par la température on pourrait en rendre compte en prenant un W

fictif variant avec la température. Mais pour des énergies d'ionisation de l'ordre de 2 eV, cette variation sera faible.

Le libre parcours moyen l_0 est indépendant de la fréquence tant que la demi-période du champ électrique ne devient pas plus courte que le temps moyen entre deux collisions, ce qui ne se produit pas pour les fréquences utilisées. Par contre l_0 doit dépendre de la température : nous supposons que cette variation est moins importante que celle de k .

Le coefficient k dépend de la configuration de la charge d'espace dans le grain. Son calcul est très compliqué, car il dépend de la géométrie, des conductibilités de chaque région du grain et du degré d'occupation des pièges et des centres.

a) On peut penser que si la conductibilité du grain augmente le rôle de court-circuit de la région B est réduit ; en réalité le rapport des conductibilités de A et B doit être si grand que cet effet doit être souvent négligeable ;

b) Si la résistivité de la région A augmente, un champ plus important y apparaît, et que le champ dans C est alors plus faible : k diminue et $\underline{b}$ augmente ; le phénomène est plus sensible à haute fréquence.

On en déduit l'augmentation de $\underline{b}$ observée à haute fréquence /52/ et sa diminution générale quand la température augmente (la conductibilité ayant tendance à augmenter) ;

c) Un phénomène supplémentaire joue aussi un rôle important : la charge d'espace des centres luminogènes excités, si tous les électrons ne sont pas recombinaisonnés dans la demi-période suivante (c'est d'ailleurs l'origine du pic secondaire, la recombinaison ayant alors lieu plus tard) ; cette absence de recombinaison a lieu lorsque beaucoup d'électrons arrivent dans la zone de recombinaison en période du champ fort, c'est-à-dire quand le temps de vie des électrons est long ; le champ d'accélération en est renforcé et $\underline{b}$ diminué ; c'est le cas des températures inférieures à un maximum d'électroluminescence.

Au contraire aux températures supérieures au maximum d'électroluminescence, $\underline{b}$ doit augmenter.

Nous n'avons pas fait de mesures précises de $\underline{b}$, mais les estimations faites sur des courbes d'électroluminescence en fonction de la température vont dans ce sens.

On peut ainsi expliquer en particulier l'allure dissymétrique des courbes EL (T) à basse tension (diminution rapide) et le déplacement du maximum vers les hautes températures quand la tension augmente (à haute fréquence, cette variation est en sens inverse parce que le rôle de la conductibilité est prépondérant) ;

d) A basse température, le dépiégeage hors de niveaux peu profonds peut faire intervenir le champ électrique ; $\underline{a}$ est alors fonction de la tension appliquée ; phénoménologiquement cet effet apparaît comme une augmentation de $\underline{b}$; on trouve là une autre raison de la tendance de $\underline{b}$ à diminuer quand la température augmente ;

e) Notons enfin que le maximum de l'électroluminescence situé aux environs de la température ambiante est relié lui aussi à l'extinction thermique mis en évidence en photoluminescence et dû à l'intervention de recombinaisons non radiatives. Les équations de la cinétique de recombinaison montrent que le rendement radiatif dépend de l'intensité d'excitation, le déplacement du maximum avec la tension est alors un phénomène très différent.

VI - Cas de la (TL + EL)

En ayant irradié les sulfures aux basses températures, nous avons perturbé l'état d'équilibre du semi-conducteur ; pour rétablir l'équilibre, le quasi-niveau de Fermi sera relevé et nous avons :

- Une augmentation du nombre d'électrons piégés susceptibles de devenir des "électrons primaires" ;
- Une augmentation de la conductibilité : par les mesures

Cette situation doit apparaître à une température plus haute que le maximum de thermoluminescence, c'est-à-dire dans la région du minimum de la (TL + EL).

Effectivement nous avons observé une augmentation de $\underline{b}$ en (TL + EL) dans cette région par rapport à l'EL, mais c'est une mesure délicate puisqu'on est dans une région d'électroluminescence faible et qu'il faut soustraire la TL d'une (TL + EL) très peu différente ; mais elle est confirmée par le fait suivant : à basse tension, une région "d'extinction" de la (TL + EL) par rapport à l'EL existe ; cette extinction ne se produit plus à haute tension ; dans la mesure où la loi de Destriau est valable, il y a donc une augmentation de $\underline{b}$.

Cette variation de $\underline{b}$, non uniforme en température, contribue aussi à décaler le maximum de la (TL + EL) vers les basses températures.

Enfin il y a peut-être aussi une diminution de l_0 due à l'augmentation du nombre de centres chargés après l'excitation.

VII - La relation entre l'électroluminescence et la thermoluminescence est-elle générale ?

On a toujours postulé le rôle des pièges mis en évidence par thermoluminescence dans le processus de l'électroluminescence ; les expériences comme les nôtres en (TL + EL) semblent une confirmation très nette de cette hypothèse.

Mais de nombreux chercheurs ont voulu relier systématiquement le maximum de l'électroluminescence aux pics de thermoluminescence ; les résultats étant négatifs, ils n'ont guère fait l'objet de publications (sauf quelques exceptions, voir D. HAHN /98/). Nous voulons montrer pourquoi la relation n'est pas biunivoque.

Tout d'abord, nous avons montré dans le chapitre III que certains pics de thermoluminescence ne donnent pas de conductibilité (pic bleu) ; il est donc possible que les pièges en question ne puissent pas fournir

d'électrons primaires.

D'autre part, la position relative des températures des maximums de thermoluminescence et de l'électroluminescence n'est pas évidente. Dans le produit WL 1658, le maximum de l'électroluminescence à 50 Hz a lieu à une température nettement plus basse que celle de thermoluminescence. Or le maximum de thermoluminescence correspond à une constante de temps de dépiégeage de l'ordre de la minute, donc nettement plus grande qu'en électroluminescence.

Il peut exister pour expliquer cette difficulté, plusieurs raisons :

a) En thermoluminescence, la constante du temps est phénoménologique et prend en compte le repiégeage ; celui-ci est probablement très grand car la section efficace de capture des pièges est beaucoup plus élevée que celle des centres luminogènes. En électroluminescence par contre, dès leur sortie des pièges, les électrons sont emmenés par le champ électrique et il y a beaucoup moins de repiégeage ; le fait que le déclin après électroluminescence est beaucoup plus rapide qu'en photoluminescence /28/ semble le confirmer, car après l'électroluminescence, le déclin se produit en présence du champ de polarisation ;

b) En électroluminescence le dépiégeage peut être aidé directement par le champ électrique (en plus des phénomènes de transport).

La position relative des maximums de l'électroluminescence et de la thermoluminescence peut donc varier d'un produit à l'autre, le taux de repiégeage dépendant par exemple des concentrations relatives des centres luminogènes et des pièges ; l'efficacité du dépiégeage électrique dépendant lui de la nature exacte des pièges.

On doit aussi remarquer que les variations de $\underline{b}$ dans les électroluminophores très conducteurs doivent obscurcir elles aussi les phénomènes, particulièrement lorsqu'il y a plusieurs pics de thermoluminescence.

Enfin, les pièges dont la température de thermoluminescence

se situera à des températures proches de celle de l'azote liquide ou au-dessous de celle-ci par exemple, et qui ne sont pas décelés dans beaucoup d'expériences, peuvent jouer un rôle encore important au-dessus de la température de l'azote liquide.

VIII - Ondes de luminance

Les électrons résultant de l'ionisation par chocs sont dépiégés à l'alternance suivante :

- Si leur temps de vie dans les pièges est court (région du minimum d'électroluminescence), la recombinaison a lieu tôt dans l'alternance. La recombinaison est quasi totale (il n'y a pas la charge d'espace évoquée en V - c) : il ne peut y avoir de pic secondaire ;

- Si leur temps de vie est long (températures inférieures au maximum d'électroluminescence), la recombinaison est maximum avec la tension. La recombinaison n'est pas totale : il y a un pic secondaire dans la demi-période suivante.

On rend compte, donc, du parallélisme entre la phase du pic principal avec la luminance et de la disparition du pic secondaire dans certaines régions.

On peut aussi expliquer que l'existence du pic secondaire varie avec la fréquence comme la luminance.

En (TL + EL), le dépiégeage peut se faire dans tout le grain et à tout moment : la charge d'espace de trous piégés dans des centres lumino-gènes excités électriquement n'existe pas. En conséquence il n'y a pas de pics secondaires.

En (TL + EL), les électrons quasi-libres trouvent une situation très différente de celle existant en électroluminescence ; il y a des centres de recombinaison vides dans tout le grain et non seulement dans la région C. La recombinaison peut avoir lieu sur place et instantanément il y aura disparition du pic secondaire et augmentation du fond continu.

RESUME ET CONCLUSION

Nous avons entrepris ce travail sur l'électroluminescence (EL) avec l'intention d'en préciser les mécanismes, en particulier la nature de l'excitation des centres luminogènes par le champ électrique et le rôle des pièges.

Pour cela nous avons choisi les sulfures de zinc activés au cuivre et au manganèse qui sont de bons produits électroluminescents, et nous avons étudié un grand nombre d'échantillons sous forme de poudre.

I - Nous avons préalablement effectué une étude des spectres d'émission d'électroluminescence et nous les avons comparés à ceux de la photoluminescence. Les trois bandes d'émission obtenues (bleue et verte associées au cuivre, orangée associée au manganèse) sont les mêmes en photoluminescence et en électroluminescence aux basses fréquences. Ces bandes se déplacent légèrement vers les hautes énergies quand la fréquence augmente, surtout pour la bande verte et un peu pour la bleue, mais elles ont une position pratiquement indépendante de la tension appliquée à la cellule électroluminescente. Nous associons ces déplacements à une distribution des énergies des centres et non à une recombinaison des électrons plus ou moins chauds.

II - L'indépendance de la position et de la forme des bandes spectrales vis-à-vis de la tension nous a permis d'étudier l'influence de celle-ci sur la luminance. Pour les trois bandes nous avons confirmé la validité de la loi :

$$L = a \exp (-b / \sqrt{V})$$

pour des tensions V variant d'un facteur 30, et des luminances L variant d'un facteur 10^6 .

Le paramètre $\underline{b}$ est le même pour les deux bandes dues au cuivre, mais différent pour celle du manganèse (les produits dopés à la fois au cuivre et au manganèse permettent cette comparaison avec sûreté).

Nous en déduisons que :

- Les profondeurs des états fondamentaux des centres bleus et verts dûs au cuivre, par rapport à la bande de conduction, sont les mêmes (et donc les niveaux excités sont eux différents) ;

- Le mécanisme d'excitation est l'ionisation des centres par des électrons accélérés dans des régions à champ électrique fort. Ce dernier point est confirmé par la variation de la luminance avec la fréquence.

III - Pour aborder le rôle des pièges en électroluminescence, nous avons commencé par étudier la thermoluminescence (TL) de nos produits.

De plus, avec B. LAMBERT, nous avons atteint simultanément la conductibilité en mesurant la constante diélectrique complexe à diverses températures. A cette occasion nous avons pu montrer que certains pièges, responsables d'une émission bleue prépondérante, ne sont pas associés à une conductibilité ; on peut en conclure qu'il y a association de centres luminogènes et de pièges.

Pour calculer la profondeur des pièges à partir des mesures diélectriques nous avons dû, avec C. MARTI, modifier les méthodes de calcul utilisées jusqu'ici en tenant compte de la distribution en énergie des niveaux de pièges. On trouve alors un accord remarquable avec la méthode dite de la montée initiale en thermoluminescence.

Ces mesures permettent aussi de conclure à l'hétérogénéité des grains électroluminescents ; elles mettent en évidence des zones qui sont probablement des barrières de surface, ou de joints de grains.

IV - a) La variation d'intensité de l'électroluminescence en fonction de la température donne généralement une courbe avec deux maximums. L'un d'eux se situe aux environs de la température ambiante et correspond au début de l'extinction thermique de la photoluminescence. L'autre maximum se produit au-dessus de la température de l'azote liquide, non loin du maximum de la thermoluminescence.

Ces courbes sont profondément modifiées si l'on effectue préalablement une irradiation UV à basse température (TL + EL). Le maximum aux basses températures est fortement renforcé et déplacé vers les basses températures. Il est suivi d'un domaine de température où il y a extinction par rapport à l'électroluminescence normale ; ce domaine est plus étendu que celui du minimum d'électroluminescence.

b) Nous avons relevé dans les "ondes de luminance" de l'électroluminescence quelques faits nouveaux :

- Dans le cas de l'électroluminescence, lorsqu'on fait varier la température :

. Le déphasage en avant du pic principal de l'onde de luminance des ZnS/Cu sur la tension varie sensiblement en sens inverse de l'intensité de l'électroluminescence, passant par un minimum quand celle-ci passe par un maximum et réciproquement ; pour le ZnS/Cu, Mn le pic principal est presque en phase avec la tension ;

. Le pic secondaire a un déplacement apparent par rapport au pic principal, mais sa position par rapport à l'onde de tension est constante ; il apparaît toujours pour une tension presque nulle ;

. Le pic secondaire disparaît dans la région du minimum d'électroluminescence, en le suivant dans ses déplacements en fonction de la fréquence.

- Dans le cas de la (TL + EL) :

. L'avance du pic principal est généralement plus grande, surtout pour l'activateur manganèse ;

. Le pic secondaire disparaît sauf aux températures supérieures à -60°C où EL et (TL + EL) sont presque identiques.

V - Nous donnons un modèle de l'électroluminescence où le rôle des pièges est souligné :

Les électrons primaires sont issus du dépiégeage thermique (aidé électriquement, surtout à basse température) ; ils sont particulièrement efficaces lorsque leur dépiégeage a lieu quand le champ est maximum. Ce mécanisme détermine le coefficient $\underline{a}$ de la loi de luminance ; on peut en déduire sa variation avec la température et avec la fréquence. ; la (TL + EL) s'explique aussi aisément.

Ces électrons primaires sont accélérés dans une zone de champ élevée et la structure de cette zone détermine la valeur de $\underline{b}$ qui est influencée par l'intensité du champ, la température, la conductibilité et la répartition de la charge d'espace.

La discussion des recombinaisons ultérieures permet de rendre compte de la forme des ondes de luminance.

En somme, à chaque étape de l'électroluminescence, les pièges jouent un rôle important et souvent essentiel. On comprend ainsi la complexité et la variété des phénomènes observés : la distribution des pièges peut être très différente d'un électroluminophore à l'autre et leur comportement dépend de la température et de la fréquence du champ. Un objectif pour la préparation d'un bon produit électroluminescent est d'introduire des pièges dont le temps de sortie, à la température d'utilisation, est de l'ordre du quart de la période envisagée pour le champ électrique, et d'en exclure les autres, tout en maintenant les conditions nécessaires à la création d'une zone de champ fort.

APPENDICE

Calcul des valeurs des coefficients $\underline{a}$ et $\underline{b}$ par la méthode des moindres carrés

Pour calculer les pentes et la constante à l'origine de ces droites nous avons utilisé la méthode des moindres carrés. Les droites que nous avons tracées avec les points expérimentaux extrêmes coïncident sensiblement avec la droite obtenue par la méthode ci-dessus, c'est-à-dire que la pente calculée en considérant les points extrêmes de la droite correspond à celle obtenue par la méthode des moindres carrés.

Pour ces calculs nous avons utilisé le calcul matriciel qui nous amène à des opérations assez longues, dernièrement nous avons utilisé la calculatrice Olivetti, "Programa 101", qui, en plus, nous donne directement la variance des $1/\sqrt{V}$ et des $\log L$; enfin le coefficient de corrélation :

$$r = \frac{N \sum \frac{1}{\sqrt{V}} \log L - \left(\sum \frac{1}{\sqrt{V}} \right) \left(\sum \log L \right)}{\sqrt{\left[N \sum \left(\frac{1}{\sqrt{V}} \right)^2 - \left(\sum \frac{1}{\sqrt{V}} \right)^2 \right] \left[N \sum (\log L)^2 - \left(\sum \log L \right)^2 \right]}}$$

N étant le nombre de points.

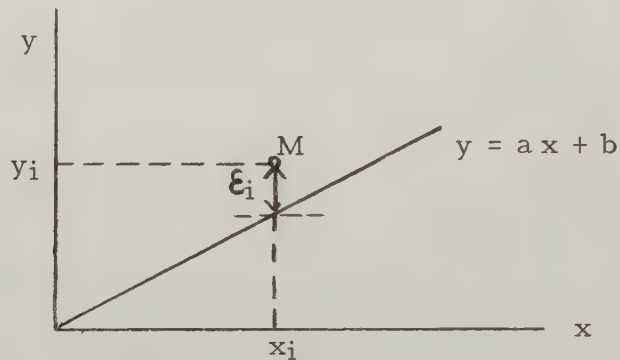
Dans le cas où tous les points expérimentaux se trouvent placés sur la même droite, $r = 1$.

Dans nos calculs nous avons trouvé des valeurs de r très proches de la droite idéale, c'est-à-dire 0,9999. Dans les tableaux indiqués (tableaux I, II, III, IV) nous donnons les pentes obtenues, ainsi que la

constante à l'origine et son coefficient de corrélation pour différents produits que nous avons étudiés.

Processus de calcul de la pente par la méthode des moindres carrés, en utilisant le calcul matriciel

Considérons n points expérimentaux, et soit $M(x_i, y_i)$ un de ces points.



La droite qui passera à proximité de ces points sera :

$$y_i = a x_i + b + \epsilon_i$$

Il s'agit d'avoir : $y = ax + b$, donc $\sum_i \epsilon_i^2$ doit être minimum.

Nous pouvons écrire $\sum \epsilon_i^2$ sous forme matricielle $\tilde{\epsilon} \cdot \tilde{\epsilon}$

donc :

$$\begin{pmatrix} \vdots \\ y_i \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vdots & 1 \\ x_i & \vdots \\ \vdots & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \epsilon_i \end{pmatrix}$$

$$\text{soit } Y = X B + \tilde{\epsilon}$$

$$\tilde{\epsilon} = Y - X B$$

$$\sum_i \epsilon_i^2 = (\widetilde{Y - X B}) (Y - X B) = \tilde{Y} Y - \tilde{Y} X B - \tilde{B} \tilde{X} Y + \tilde{B} \tilde{X} X B$$

Le minimum de cette expression sera pour la valeur de B telle que :

$$\frac{d \sum \epsilon_i^2}{d B} = 0$$

En dérivant les matrices nous trouvons :

$$\begin{aligned} \frac{d(\tilde{Y} Y)}{d B} &= 0 & ; & \quad \frac{d(\tilde{Y} X B)}{d B} = \tilde{X} Y \\ \frac{d(\tilde{B} \tilde{X} Y)}{d B} &= \tilde{X} Y & ; & \quad \frac{d(\tilde{B} \tilde{X} X B)}{d B} = 2 \tilde{X} X B \end{aligned}$$

donc :

$$\frac{d \epsilon (\epsilon_i)^2}{d B} = - \tilde{X} Y - \tilde{X} Y + 2 \tilde{X} X B = 0$$

$$2 \tilde{X} X B - 2 \tilde{X} Y = 0$$

$$B = \left[\tilde{X} X \right]^{-1} \tilde{X} Y$$

Cette formule se prête ensuite facilement au calcul automatique sur une machine du type Programma 101 ; et c'est cette procédure que nous avons employée.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 MATTTLER J., J. Phys. Rad., (1956), 17, 42
- 2 KRÖGER F.A., VINK H.J., J. Chem. Phys., (1954), 22, 250
- 3 ERA K., SHIONOYA S., WASHIZAWA Y., J. Phys. Chem. Sol.,
(1968), 29, 1827
- 4 ERA K., SHIONOYA S., WASHIZAWA Y., J. Phys. Chem. Sol.,
(1968), 29, 1843
- 5 PRENER J.S., WEIL D.J., J. Electrochem. Soc., (1959), 106, 409
- 6 KRÖGER F.A., The Chemistry of Imperfect Crystals (1964) ; North-
Holland Publishing Co, Amsterdam, p. 721
- 7 CURIE D., PRENER J.S., Physics and Chemistry of II-VI com-
pounds (1967) ; Ed. M. Aven et J.S. Prener, North-Hol-
land Publishing Co, Amsterdam, p. 441
- 8 MATTTLER J., CEVA T., Intern. Conf. on Luminescence, N. -Y.
(1961) ; Ed. Wiley, N. Y., 1962, p. 537
- 9 CURIE D., Luminescence in Crystals (1963) ; Methuen and Co,
London
- 10 BATAILLER G., DURAND S., Rev. gén. de l'électricité (1966)
75, 85
- DEFORGES J., Thèse de 3e cycle, Poitiers (1963)
- 11 ZALM P., DIEMER G., KLASSENS H.A., Philips Res. Rept., (1955)
10, 205
- 12 DESTRIAU G., IVEY H.F., Proc. I. R. E. (1955), 43, 1911
- 13 DESTRIAU G., J. Chem. Phys., (1937), 34, 117

- 14 DESTRIAU G., C. R. Acad. Sc., (1939), 209, 36
- 15 LEHMANN W., J. Electrochem. Soc., (1960), 107, 20
- 16 GUMBLICH H. E., Communication privée
- 17 ZALM P., Philips Res. Rept., (1956), 11, 353 et 417
- 18 CURIE D., J. Phys. Rad., (1952), 13, 317
(1953), 14, 135, 510 et 672
- 19 BARAFF G. A., Phys. Rev., (1962), 128, 2507
- 20 MARTI C., Thèse, Paris (1966) (n° C.N.R.S. AO 1076)
- 21 CURIE G., CURIE D., J. Phys. Rad., (1960), 21, 127
- 22 CURIE D., Intern. Conf. on Color Centers and Crystal Luminescence, Turin, (1960)
- 23 KRÖGER F. A., Thesis, Amsterdam (1940) "Luminescence in solids containing manganese"
- 24 LANGER D., IBUKI S., Phys. Rev., (1965), 138 A, 809
- 25 SHIONOYA S., J. Chem. Phys., (1955), 23, 1173
J. Chem. Phys., (1955), 23, 1976
Bull. Chem. Soc. Japan, (1956), 29, 935
- 26 SHIONOYA S., AMANO K., J. Chem. Phys., (1956), 25, 380
- 27 CURIE G., CURIE D., J. Phys. Rad., (1955), 16, 199
- 28 DAUNAY J., BATAILLER G., DAUNAY J., C. R. Acad. Sc., (1969)
268, 1210
- 29 URBACH F., Cornell Symposium, (1948) ; Ed. Wiley, p. 127
- 30 RANDALL J. T., WILKINS M. H. F., Proc. Roy. Soc., (1945),
A 184, 372
- 31 BOOTH A. H., Canad. J. Chem., (1954), 32, 214
- 32 BOHUN A., Czechosl. J. Phys., (1954), 4, 91
- 33 PARFIANOVITCH J. A., J. Exp. Theor. Phys., SSSR, (1954), 26, 696

- 34 WRZESINSKA A., Acta Phys. Polonica, (1956), 15, 151
- 35 HALPERIN A., LEIBOVITZ M., SCHLESINGER M., Rev. of Sci.
Inst., (1962), 33, 1168
- 36 HALPERIN A., BRANER A.A., Phys. Rev., (1960), 117, 408
- 37 ARBELL H., HALPERIN A., Phys. Rev., (1960), 117, 45
GARLICK G.F.J., GIBSON A.F., Proc. Phys. Soc. London (1948),
60, 574
- 38 GOBRECHT H., NELKOWSKI H., HOFMANN D., MULLER B.,
Inter. Conf. on Luminescence, Budapest, 1966 ;
preprints 6, 188
- 39 HOFMANN D., Thesis, Berlin (1967)
- 40 SADDY J., J. Phys., (1965), 3, 105
- 41 LEVSHIN V.L., TUNITSKAYA V.F., Opt. and Spectr., (1960), 5, 350
Opt. and Spectr., (1960), 9, 118
- 42 KRISPIN P., LUDWIG W., Phys. Stat. Sol., (1964), 5, 573
- 43 VERGUNAS F.I., MALKIN G.M., Sov. Phys.-Sol. State, (1961), 2, 2071
- 44 LAMBERT B., MARTI C., C.R.Acad. Sc., (1968), 266 B, 874
- 45 LAMBERT B., MARTI C., J. Phys., (1967), 28, 967
- 46 LAMBERT B., Thèse de 3e cycle, Paris, (1968)
- 47 CEVA T., LAMBERT B., J. Phys., (1963), 26, 587
- 48 KALLMANN H., KRAMER B., MARK P., J. Phys. Chem. Sol.,
(1959), 10, 59
- 49 HOOGENSTRAATEN W., Thesis, Amsterdam, (1958)
- 50 KRAMER B., KALLMANN H., Intern. Conf. on Luminescence,
N.-Y., 1961 ; Ed. Wiley, N.-Y., 1962, p. 430
- 51 THUREAU P., C.R.Acad. Sc., (1964), 258, 2285
- 52 DAUNAY J., DAUNAY J., BATAILLER G., C.R.Acad. Sc., (1969),
268 B, 506

- 53 GOBRECHT H., HAHN D., GUMBLICH H. E., Z. Physik, (1954),
136, 623
- 54 HAHN D., J. Phys. Rad., (1956), 17, 748
- 55 JOHNSON P. D., PIPER W. W., WILLIAMS F. E., J. Electrochem.
Soc., (1956), 103, 221
- 56 HAAKE C. H., Phys. Rev., (1956), 101, 490
J. Electrochem. Soc., (1957), 104, 291
- 57 RYZHKOV V. A., FEDYUSHIN B. T., Opt. and Spectr., (1962), 13, 408
- 58 NEUMARK G. F., Phys. Rev., (1956), 103, 41
Sylvania Technologist, (1957), 10, 2
- 59 VERGUNAS F. I., ENIKEEVA K. Sh., Sov. Phys. -Sol. State, (1965),
6, 1656
- 60 ROUX J., Thèse, Paris, (1956)
- 61 GOBRECHT H., NELKOWSKI H., BAARS J. W., BRANDT G., Proc.
Inter. Conf. on Luminescence, Budapest (1966), p. 1086
- 62 COURSAINT R., Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris, (1967)
- 63 TORJMAN J., Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris, (1968)
- 64 DESTRIAU G., MATTLER J., J. Phys. Rad., (1945), 6, 527
- 65 GEORGOBIANI A. N., FOK M. V., Opt. and Spectr., (1960), 9, 407
Opt. and Spectr., (1961), 11, 48
- 66 MOREHEAD F. F., J. Electrochem. Soc., (1958), 105, 461
J. Electrochem. Soc., (1960), 107, 281
- 67 HAAKE C. H., J. Appl. Phys., (1957), 28, 117
- 68 BONCH-BRUEVICH A. M., Bull. Acad. Sc. URSS ; Phys. Ser. USA,
(1962), 26, 477
- 69 PIPER W. W., WILLIAMS F. E., Sol. State Phys., (1958), 6, 95
- 70 THORNTON W. A., Phys. Rev., (1956), 102, 38
Phys. Rev., (1956), 103, 1585

- 71 KRÖGER F.A., Physika, (1956), 22, 637
- 72 DESTRIAU G., Brit. J. Appl. Phys. Suppl., (1955), 4, 49
- 73 MATOSSI F., Phys. Rev., (1955), 98, 434
Phys. Rev., (1956), 101, 1835
- 74 ZALM P., DIEMER G., KLASSENS H.A., Philips Res. Rept., (1954),
9, 81
- 75 HAHN D., SEEMANN F.W., Z. f. Naturforsch., (1955), 10 a, 586
- 76 JEROME C.W., GUNGLE W.C., J. Electrochem. Soc., (1953), 100,
34
- 77 FRANKL D.R., Phys. Rev., (1958), 111, 1540
- 78 LOSSEW O.W., Telegr. i Teleph., (1923), 18, 61
- 79 DESTRIAU G., J. Chem. Phys., (1936), 33, 587
- 80 IVEY H.F., IRE Transaction on electrons devices, (1954), 2, 203
J. Electrochem. Soc., (1961), 108, 590
Electrochem. Technol., (1963), 1, 42
Electrochem. Technol., (1965), 5-6, 137
- 81 IVEY H.F., Electroluminescence and related effects (1963); Acad. Press
- 82 HENISCH H.K., Electroluminescence, (1962) ; Pergamon Press
- 83 GEORGOBIANI A.N., Electroluminescence of crystals, Transac-
tions (trudy) of the P.N. Lebedev, Physics Institut,
vol. XXIII, (1964) ; Consultants bureau, N.-Y.
- 84 FISCHER A.G., SHRADER B.E., LARACH S., Photoelectronic Mate-
rials and Devices, (1965) ; S. Larach, Van Nostrand.
- 85 WILLIAMS F.E., DEAN P.J., GOLDBERG P., FISCHER A.G.,
GERSHENZOM M., Luminescence of inorganic solids, (1966) ;
P. Goldberg, Acad. Press.
- 86 MOREHEAD F.F., CUSANO D.A., Physics and Chemistry of II-VI
compounds ; Ed. M. Aven and J.S. Prener, North-Holland
Publishing Co, (1967)
- 87 ZENER C., Proc. Roy. Soc. London, (1934), A 145, 523

- 88 BONFIGLIOLI G., BROVETTO P., BUSCA G., Rapport final : "On the theory of Destriau effect, septembre 1969, Grant n° AF EDOAR 68-0007
- 89 GILLSON J.L., DARNELL F.J., Phys. Rev., (1962), 125, 149
- 90 GOBRECHT H., NELKOWSKI H., SCHLEGELMILCH R., Proc. of the Intern. Conf. on Luminescence, Budapest, (1966); Ed. Akademiai Kiado, Budapest, (1968), p. 1833
- 91 SVISZT P., SCHANDA J., Acta Phys. Hung., (1962), 14, 121
LENDVAY E., KOVACS P., Proc. of the Intern. Conf. on Luminescence, Budapest (1966); Ed. Akademiai Kiado, (1968), p. 1098
- 92 VERGUNAS F.I., ENIKEEVA K. Sh., Sov. Phys. - Sol. State (1966), 7, 1842
- 93 ALFREY G.F., TAYLOR J.B., Proc. Phys. Soc. London, (1955); B 68, 775
Brit. J. Appl. Phys. Suppl. (1955), 4, 44
- 94 BATAILLER G., CEVA T., Proc. of the Intern. Conf. on Luminescence, Budapest 1966; Ed. Akademiai Kiado, 1968, p.1811
- 95 CEVA T., MATTTLER J., Conf. on Luminescence, Hull, sept. 15-17, (1964); non publiée
CEVA T., Intern. Symposium on Luminescence, Munich, sept. 5-9, (1965); Verlag Karl Thiernig (1966), p. 398
- 96 FISCHER A.G., J. Electrochem. Soc., (1962), 109, 1043
- 97 HAAKE C.H., J. Opt. Soc. Am., (1957), 47, 881
- 98 DAVID R., Communication privée
- 99 GRILLOT M., C. R. Acad. Sc., (1954), 283, 1216
- 100 BONFIGLIOLI G., BROVETTO P., BUSCA G., Ric. Sci., (1968), 38, 661
- 101 ANTONOV-ROMANOVSKY V.V., Czechosl. J. Phys., (1959), 9, 146
- 102 WAYMOUTH J.F., BITTER F., Phys. Rev., (1954), 93, 941

- 103 LOUCHTCHIK Tech., "Crystallophosphors, (1955) ; Ed. Acad. Fiz.
and Astronomy, Tartou
- 104 WRZESINSKA A., ARSOBA W., Acta Phys. Polonica, (1969), 35,
907

PLAN

	<u>P.</u>
INTRODUCTION	1
LISTE ET COMPOSITION DES PRODUITS UTILISES	5
CHAPITRE I - ETUDE SPECTRALE DE L'ELECTROLUMINESCENCE	7
A - CELLULES	7
B - ETUDE SPECTRALE	8
1° Bande bleue	8
2° Bande verte	9
3° Cas de la présence simultanée des bandes bleue et verte	11
4° Bande orangée	12
5° Présence simultanée des activateurs cuivre et manganèse dans ZnS	12
CHAPITRE II - VARIATION DE LA LUMINANCE AVEC LA TENSION ET LA FREQUENCE	15
A - DETAILS EXPERIMENTAUX	15
B - RESULTATS	17
C - INTERPRETATION DES LOIS FONDAMENTALES DE L'ELECTROLUMINESCENCE	20
1° Relation Luminance-Tension	20
2° Comparaison de l'électroluminescence du cuivre et du manganèse	21
3° Comparaison des électroluminescences bleue et verte	22
4° Singularité du manganèse	23
5° Action de la fréquence	24
6° Différences de "b" entre blende et wurtzite	27
RESUME DU CHAPITRE II	28

CHAPITRE III - THERMOLUMINESCENCE ET CONDUCTIBILITE	29
A - INTRODUCTION	29
B - GENERALITES SUR LA THERMOLUMINESCENCE	30
I - Cinétique de la recombinaison électron-trous	31
1° Cinétique du 1er ordre	32
2° Cinétique du 2e ordre	33
II - Détermination des profondeurs de pièges par thermoluminescence	35
1° F. URBACH	35
2° J. T. RANDALL et M. H. F. WILKINS	35
3° G. et D. CURIE	36
4° Cas d'un mécanisme bimoléculaire	36
5° Méthode des deux vitesses de chauffe différentes	37
6° Méthode de chauffage hyperbolique	38
7° Evaluation de la profondeur de piège	40
8° Méthode de la montée initiale	42
9° Méthode de la thermoluminescence fractionnée	43
C - MONTAGE EXPERIMENTAL DE LA THERMOLUMINESCENCE	44
I - Cryostat	44
II - Appareillage annexe	45
D - RESULTATS DE LA THERMOLUMINESCENCE	46
I - Produits à un seul niveau de pièges : ZnS/Cu (VB 1126) et (WL 1658)	47
II - Produits ZnS/Cu, Mn	47
III - Produits ZnS/Cu, à plusieurs niveaux de pièges (D-24 - V-62)	49
E - RAPPELS THEORIQUES SUR LA CONDUCTIBILITE	53
1° Effet Photodipolaire	54
2° Effet Conducteur (Maxwell-Wagner)	55
F - RESULTATS	56
1° ZnS/Cu (Produit 1658)	56
2° ZnS/Cu, à plusieurs niveaux de pièges (Produit D-24 - V-62)	57
3° Discussion des résultats du ZnS/Cu, à plusieurs niveaux de pièges	61

CHAPITRE IV - ETUDE DE L'ELECTROLUMINESCENCE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE - ONDES DE LUMINANCE	63
INTRODUCTION	63
A - VARIATION DE L'ELECTROLUMINESCENCE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	64
I - Rappel des études précédentes	64
II - Méthodes expérimentales	66
III - Résultats expérimentaux	67
1° ZnS/Cu (Produit WL 1658 - VB 1126)	67
2° ZnS/Cu, Mn	69
B - ONDES DE LUMINANCE	73
I - Considérations générales	73
II - Rappel des études précédentes	74
1° Pic principal	74
2° Pic secondaire	78
3° Composante continue	79
III - Montage expérimental	80
IV - Résultats expérimentaux	81
1° Lumière totale	81
2° Comparaison des émissions bleue et verte	86
RESUME DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	87
CHAPITRE V - DISCUSSION	89
I - Rappel sur les observations microscopiques de l'électroluminescence	90
II - Rappel sur les observations des ondes de luminance d'un point déterminé	91
III - Esquisse d'un modèle microscopique	92
IV - Variation du terme préexponentiel $\frac{a}{\sqrt{V}}$ de la loi de l'électroluminescence ($L = a \exp -\frac{b}{\sqrt{V}}$)	93
V - Variation du facteur exponentiel b	96
VI - Cas de la (TL + EL)	98
VII - La relation entre l'EL et la TL est-elle générale ?	100
VIII - Ondes de luminance	102
RESUME ET CONCLUSION	103
APPENDICE	107
BIBLIOGRAPHIE	111

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

" Croissance cristalline par la méthode de transport

Vu et approuvé

Paris, le 17 Mars 1970

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris

Marc ZAMANSKY

Vu
et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris

Robert MALLET

